F 1503/2

# BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXIII (XXVII)

Fasc. 1–2

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1977

# BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXIII (XXVII)

Fasc. 1–2

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1977

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. doc. VAL. BLIDARU, prof. dr. doc. N. V. BOȚAN, prof. dr. ing. GH. CAȘLER,
prof. dr. ing. M. GAFIȚANU (președinte), prof. dr. P. MÂLCOMETE,
prof. dr. doc. D. MANGERON, prof. dr. ing. T. SILION,
acad. prof. dr. doc. CR. SIMIONESCU, prof. dr. ing. I. VLAD

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. ing. N. ASANDEI
Prof. dr. doc. MAGDA PETROVANU
Prof. dr. doc. RADU TUDOSE

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2 1977

Secţia II

## CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

## SUMAR

Pag.

I. BERDAN şi N. CALU, Studiul unor combinaţii complexe cu Tl(III) prin spectroscopie de absorbţie în infraroşu (franc., rez. rom.) · · · · · · · 7

AL. DUCA şi M. GABURICI, Comportarea voltamperometrică a unor derivaţi ai vitaminei $B_{12}$ (engl., rez. rom.) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 13

I. ROŞCA, Compuşi ai Ni(II) cu derivaţi ai acidului fosfinic (rom., rez. rusă) 21

R. S. DIXIT şi S. N. SRIVASTAVA (India), Oxidarea aminoacizilor cu cationi ai metalelor rare (engl., rez. rom.) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 29

N. HURDUC şi C. BELDIE, Degradarea termică a unor polielectroliţi de tip vinilic şi vinilidenic (engl., rez. rom.) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 35

SE Î HOA (R. P. D. Coreeană) şi N. AELENEI, Comportarea termodinamică şi hidrodinamică a soluţiilor de polietilenoxid şi polipropilenoxid (rom., rez. engl.) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 41

R. Z. TUDOSE şi GH. CRISTIAN, Model general pentru uscarea materialelor (engl., rez. rom.) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 47

I. BALASANIAN şi I. GRIGORIU, Stoichiometria procesului de uscare a gazelor sulfuroase (rom., rez. franc.) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 57

T. LIXANDRU, C. GHIRVU, L. TĂTARU şi I. MAZILU, Consideraţii asupra structurii electronice a ferocenilacetilenei şi oligomerilor săi (engl., rez. rom.) · 65

M. CAPROŞU, I. DRUŢĂ şi M. PETROVANU, Ftaliziniu-ilide (VII) (franc., rez. rom.) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 71

D. FELDMAN, M. CIUGUREANU, GH. RUSU şi M. CIUBOTARIU, Contribuţii la modificarea fibrelor poliacrilonitrilice (engl., rez. rom.) · · · · · · · · 77

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXIII (XXVII), Fasc. 1—2 1977

Section II

# CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

## CONTENTS

Pp.

I. BERDAN et N. CALU, L'étude de quelques combinaisons complexes du Tl(III) par spectroscopie d'absorbtion en infrarouge (French, Romanian summary) 7

AL. DUCA and M. GABURICI, Voltammetrical Behaviour of Some Derivatives of Vitamin $B_{12}$ (English, Romanian summary) · · · · · · · · · · · · · · 13

I. ROŞCA, Composés du Ni(II) avec dérivés d'acide phosphynique (Romanian, Russian summary) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 21

R. S. DIXIT and S. N. SRIVASTAVA (India), The Oxidation of Amino Acids by Rare Metal Cations (English, Romanian summary) · · · · · · · · · · 29

N. HURDUC and C. BELDIE, Thermal Degradation of Some Polyelectrolytes of Vinyl- and Vinyliden-Types (English, Romanian summary) · · · · · · · 35

SE Î HOA (P.D. Republic of Coreea) and N. AELENEI, Thermodynamic and Hydrodynamic Behaviour of Benzenic Solutions of Poly(ethylene Oxide) and Poly(propylene Oxide) (Romanian, English summary) · · · · · · · · · 41

R. Z. TUDOSE and GH. CRISTIAN, A General Model for Drying of Materials (English, Romanian, summary) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 47

I. BALASANIAN et I. GRIGORIU, La stoechiométrie du processus de séchage des gaz sulfureux (Romanian, French summary) · · · · · · · · · · · · · · 57

T. LIXANDRU, C. GHIRVU, L. TĂTARU and I. MAZILU, Considerations on the Electronic Structure of Ferrocenylacetylene and of certain Oligomers (English, Romanian summary) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 65

M. CAPROŞU, I. DRUŢĂ et M. PETROVANU, Phtalazinium-ylures (VII) (French, Romanian summary) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 71

D. FELDMAN, M. CIUGUREANU, GH. RUSU and M. CIUBOTARIU, Contributions to the Modification of Polyacrylonitrile Fibers (English, Romanian summary) · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 77

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XXIII (XXVII), Вып. 1–2 1977

Секция II

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

## СОДЕРЖАНИЕ

И. БЕРДАН и Н. КАЛУ, И. К. - спектроскопическое исследование комплексных соединений с Ti(III) (франц., рез. рум.) . . . . . 7

АЛ. ДУКА и М. ГЭБУРИЧ, Вольтамперометрическое поведение несколько производствами витамина $Б_{12}$ (англ., рез. рум.) . . . . . 13

И. РОШКА, Соединения Ni (II) с дериватами фосфиновой кислоты (рум., рез. русск.) . . . . . 21

Р.С. ДИКСИТ и С. Н. СРИВАСТАВА (Индия), Окисление аминокислом катионами редких металлов (англ., рез. рум.) . . . . . 29

Н. ХУРДУК и К. БЕЛДЬЕ, Термические деградирование винильных и винилидельных полиэлектролитов (англ., рез. рум.) . . . . . 35

СЕ Ы ХОА (Н.Д.Р.Корея) и Н. АЕЛЕНЕЙ, Термодинамическое и гидродинамическое поведение бензольных растворов полиокисьэтилена и полиокисьпропилена (рум., рез. англ.) . . . . . 41

Р. З. ТУДОСЕ и Г. КРИСТИЯН, Генеральный модель для сушки материалов (англ., рез. рум.) . . . . . 47

И. БАЛАСАНЯН и И. ГРИГОРИУ, Стехиометрия процесса сухости сернистов газов (рум., рез. франц.) . . . . . 57

Т. ЛИКСАНДРУ, К. ГИРВУ, Л. ТЭТАРУ и И. МАЗИЛУ, Об электронной структуры мономера ферроценилацетилен и его олигомеров (англ., рез. рум.) . . . . . 65

М. КАПРОШУ, И. ДРУЦЭ и М. ПЕТРОВАНУ, Фталазиниевые - илиды (VII) (франц., рез. рум.) . . . . . 71

Д. ФЕЛЬДМАН, М. ЧЮГУРЯНУ, Г. РУСУ и М. ЧЮБОТАРИУ, Изучение модификаций полиакрилонитрильных волокна (англ., рез. рум.) . . . . . 77

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 546.638.3

# L'ÉTUDE DE QUELQUES COMBINAISONS COMPLEXES DU Tl(III) PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION EN INFRAROUGE

PAR

I. BERDAN et N. CALU

## 1. Introduction

Le grand nombre de combinaisons complexes génerées par Tl(III) ont des nombres de coordination différents, donc des formes géométriques différentes.

Récemment les recherches dans ce domaine sont dirigées vers l'éclaircissement des structures de ces combinaisons du Tl(III) par une large gamme de méthodes d'investigation. La recherche par les spectres en infrarouge (IR) fournit des informations des plus utiles.

Les données de la littérature ne concordent cependant pas toujours. Tandis que W a t a n a b e et collaborateurs [1], [2], par exemple, admettent pour les tétrabromothallates d'ammonium, de potassium et d'autres qui contiennent l'anion $TlBr_4^-$ une configuration plan-quadratique, $D_{4h}$, S p i r o [3] attribue aux anions $TlBr_4^-$ des mêmes complexes, une configuration tétraédrique, $T_d$.

Dans cette Note on présente les caractéristiques des spectres IR pour une série de combinaisons complexes à anions halogénothallates(III) et à cation $[(CH_3)_3S]^+$ [4].

## 2. Résultats et discussions

On a effectué l'étude spectrophotométrique d'une série de huit combinaisons complexes [4] de types :

$[(CH_3)_3S]_{n-3}[TlX_n]$ où X = Cl, Br et $n = 4,5$,
$[(CH_3)_3S][TlX_3Y]$ et $[(CH_3)_3S][TlX_2Y_2]$ où X = Cl et Y = Br, I.

On effectue l'étude des spectres IR en se basant sur les fréquences caractéristiques des grouppements contenus par les réactants et par les combinaisons complexes respectives.

On a utilisé les appareils ci-dessous : spectrophotomètre SP-200 (5 000 ... ... 650 $cm^{-1}$), UR-20 (700 ... 400 $cm^{-1}$) et P e r k i n-E l m e r 325 (400 .. ... 200 $cm^{-1}$). Dans le domaine 5 000 ...400 $cm^{-1}$ les spectres ont été obtenus par des échantillons pastillés en KBr et dans le domaine 400 ... 200 $cm^{-1}$, avec des suspensions dans le Nuyol soutenues par des fenêtres de polyéthylène.

Les spectres du domaine 5 000 ... 650 $cm^{-1}$ offrent des informations concernant la structure du cation. On constate que dans ce domaine, les spectres des complexes (fig. 1) sont identiques à ceux du cation $[(CH_3)_3S]^+$. On remarque la vibration de valence symétrique, $\nu_{CH_3} = 2\,960\ cm^{-1}$, et celle de la valence asymétrique, $\nu_{CH_3} = 3\,130\ cm^{-1}$, du halogénure de sulfonium, qui apparaissent légèrement deplacées vers les fréquences plus hautes dans les spectres des complexes. Les vibrations de déformation symétrique, $\delta_{CH_3} = 1\,330\ cm^{-1}$, et de déformation asymétrique, $\delta_{CH_3} = 1\,420\ cm^{-1}$, apparaissent pratiquement non modifiées dans les complexes. On y retrouve aussi la vibration de valence $\nu_{C-S} = 642\ cm^{-1}$, qui correspond au ligand libre.

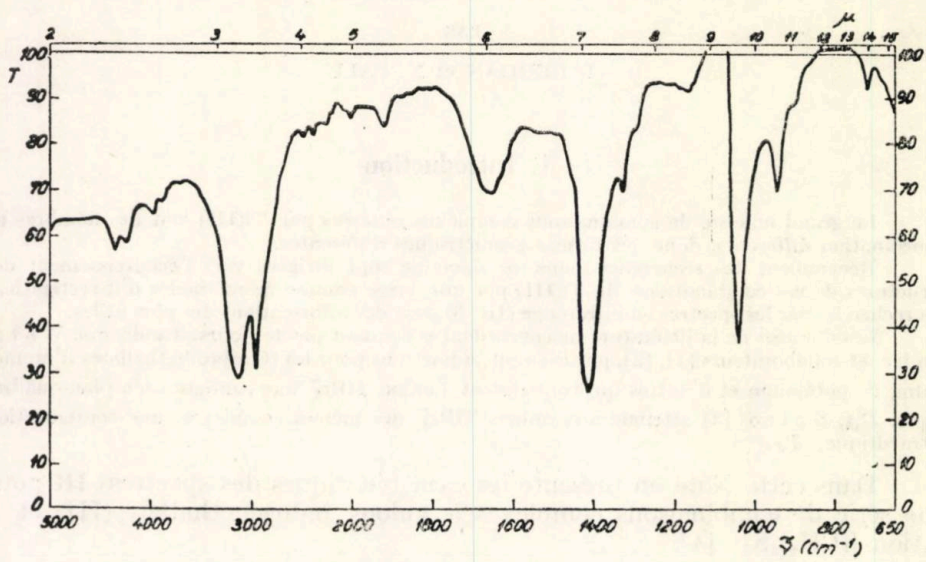



Fig. 1. — Spectre IR de la combinaison complexe $[(CH_3)_3S][TlCl_4]$.

Les informations les plus importantes sont fournies cependant par l'analyse des spectres IR de fréquences plus basses car dans ce domaine apparaissent les vibrations des liaisons Tl—X (X = halogène) et en général, les vibrations des liaisons Tl — ligand.

Conformément aux calculs theoriques [5], les espèces tétraédriques $TlX_4^-$, $T_d$, présentent quatre vibrations dont deux seulement sont actives en IR, $\nu_3$ et $\nu_4$. Dans le spectre R a m a n toutes ces vibrations sont actives. Pour les espèces $TlX_3Y^-$ et $TlX_2Y_2^-$, en accord avec le changement de la symétrie dans le sens de son abaissement de $T_d$ à $C_{3v}$, respectivement $C_{2v}$, les spectres des complexes correspondants se compliquent par l'apparition des scindements des vibrations dégénérées. En outre, les vibrations de symétrie $T_d$, inactives en IR, deviennent actives dans le même domaine, de sorte que dans la symétrie $C_{3v}$ on prévoit l'existence d'un nombre de six vibrations actives en IR, pendant que dans la symétrie $C_{2v}$ apparaissent neuf vibrations.

La corrélation entre les trois symétries mentionées est donnée dans le tableau 1.

**Tableau 1**

| Symétrie | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $T_d$ | $A_1$ (R) | $E$ (R) | $F_2$ (R) | $F_2$ (R) |
| $C_{3v}$ | $A_1$ (IR) | $E$ (R) | $A_2$ (IR) + $E$ (IR) | $A_1$ (IR) + $E_1$ (IR) |
| $C_{2v}$ | $A_1$ (IR) | $A_1$ (IR) + + $A_2$ (R) | $A_2$ (IR) + $B_1$ (IR) + + $B_2$ (IR) | $A_1$ (IR) + $B_1$ (IR) + + $B_2$ (IR) |

R — Raman, IR — Infra-rouge.

Les spectres des combinaisons complexes dans le domaine 400 ... 200 $cm^{-1}$ sont données dans les fig. 2 ... 4.

Les résultats expérimentaux sont en parfait accord avec les calculs théoriques et aussi avec quelques données de la littérature concernant la structure des halogénures de Tl (III) avec des cations différents. Pour l'anion $TlCl_4^-$ faisant partie de la combinaison $[(CH_3)_3S]$ $[TlCl_4]$ les données expérimentales confirment la configuration tétraédrique. Dans le spectre de cet anion apparaissent deux bandes de vibration, $\nu_{3\,(Tl-Cl)} = 301$ $cm^{-1}$ et

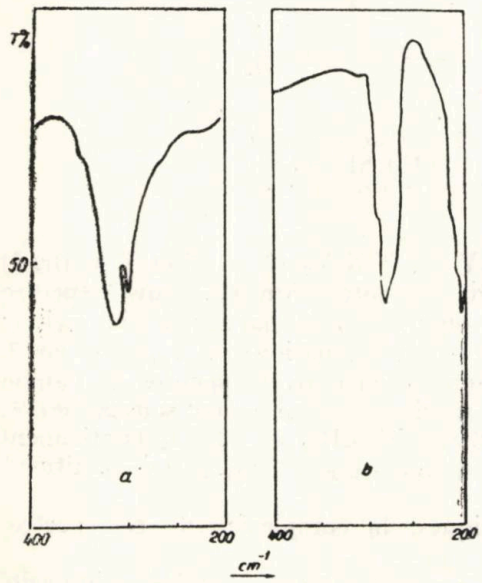



Fig. 2. — Spectres IR des sels complexes de type $[(CH_3)_3S]$ $[TlX_4]$ : $a$ — X = Cl, $b$ — X = Br.

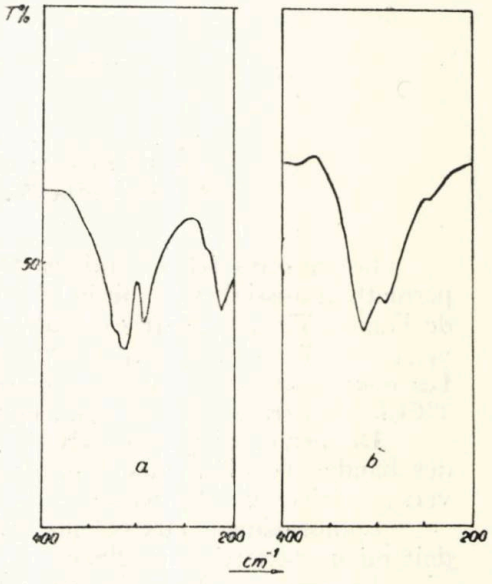



Fig. 3. — Spectres IR des sels complexes de type $[(CH_3)_3S]$ $[TlCl_3Y]$ : $a$ — Y = Br, $b$ — Y = I.

$\nu_{4\,(Tl-Cl)} = 312$ cm$^{-1}$. Les mêmes types de bandes apparaissent dans le spectre du complexe ayant comme anion $TlBr_4^-$, à savoir : $\nu_{3\,(Tl-Br)} = 240$ cm$^{-1}$ et $\nu_{4\,(Tl-Br)} = 205$ cm$^{-1}$.

Même la valeur du rapport $\nu_{3\,(Tl-Br)}/\nu_{3\,(Tl-Cl)} = 0{,}79$ est caractéristique pour les complexes métalliques à anions $X^-$ [6]. Normalement, les vibrations qui correspondent à l'anion $TlI_4^-$ apparaissent sous 200 cm$^{-1}$, domaine que l'on n'a pas pu investiguer avec les appareils dont on a disposé.

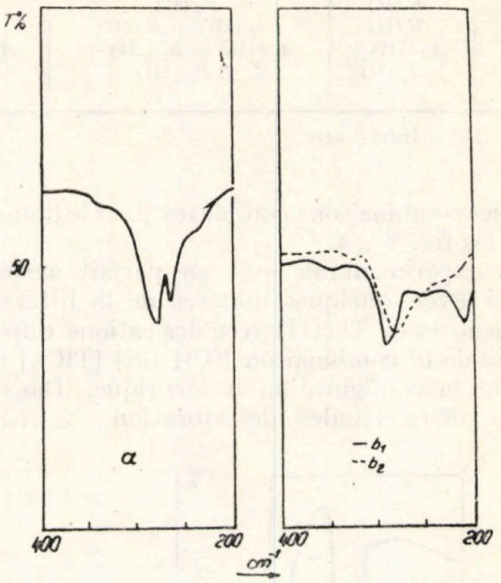



**Fig. 4.** — Spectres IR des sels complexes de type $[(CH_3)_3S]_2[TlCl_5]$ et $[(CH_3)_3S][TlCl_2Y_2]$: *a* — $[(CH_3)_3S]_2[TlCl_5]$, *b* — Y = Br, *c* — Y = I.

Les spectres IR des anions $TlX_3Y^-$ et $TlX_2Y_2^-$ (X = Cl et Y = Br, I) permettent aussi d'entrevoir la géométrie pseudotétraédrique. Dans le spectre de l'anion $TlCl_3Br^-$, par exemple, on observe trois bandes de vibration : $\nu_{Tl-Cl} = 307$ cm$^{-1}$, $\nu_{d\,(Tl-Cl)} = 292$ cm$^{-1}$ ($d$ — déformation), $\nu_{Tl-Br} = 208$ cm$^{-1}$. Les deux premières bandes apparaissent aussi dans le spectre de l'anion $TlCl_3I^-$, la dernière bande $\nu_{Tl-I}$ en étant située probablement sous 200 cm$^{-1}$.

De même, les spectres IR des anions $TlCl_2Br_2^-$ et $TlCl_2I_2^-$ contiennent des bandes associées aux vibrations $\nu_{Tl-Cl}$, $\nu_{Tl-Br}$ et $\nu_{Tl-I}$ qui se situent vers des fréqences plus basses.

Conformément aux calculs théoriques, la complexité de ces spectres doit mieux ressortir sous 200 cm$^{-1}$.

Le spectre IR de l'anion $TlCl_5^{2-}$ présente deux bandes d'intensité moyenne situées , respectivement, à 273 cm$^{-1}$ et à 258 cm$^{-1}$, attribuées aux vibrations $\nu_1$, respectivement $\nu_7$, de la symétrie $C_{4v}$, par rapport avec le

spectre de la combinaison $BrF_5$ [7] dont la symétrie $C_{4v}$ diffère totalement de celle bipyramidal-trigonale, $D_{3h}$, qui correspond à une autre combinaison, $SbCl_5$ [8].

## 3. Conclusions

La structure des anions de types $[TlX_n]^{3-n}$, où X = Cl, Br et $n = 4, 5$, $TlX_3Y^-$ et $TlX_2Y_2^-$, où X = Cl et Y = Br, I, est fonction de la nature des anions, du nombre de coordination et d'autres facteurs. Les anions de type $TlX_4^-$ où X = Cl, Br ont une symétrie $T_d$; les anions de type $TlX_3Y^-$ et $TlX_2Y_2^-$ ont une symétrie $C_{3v}$, respectivement $C_{2v}$. L'anion $TlCl_5^{2-}$ présente une symétrie $C_{4v}$.

*Reçue le 21 novembre 1975*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Chaire de Chimie et Technologie chimique*

BIBLIOGRAPHIE

1. Watanabe T., Atoji M., Okazaki C., Acta Cryst., **3**, 405 (1950).
2. Watanabe T., Atoji M., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 3 819 (1950).
3. Spiro T. G., Inorg. Chem., **6**, 569 (1967).
4. Berdan I., Calu N., Bul. Inst. polit. Iași, **XXI (XXV)**, *3–4*, s. II (1975).
5. Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Chemistry Compounds.* J. Willey a. Sons. Inc., New-York — London, 1973, 110.
6. Delwanlle M., C.R. Ac. Sci., Paris, **238**, 2522 (1954).
7. Dowel R. S., Aspray L. B., J. Chem. Phys., **37**, 165 (1962).
8. Condrate R. A., Nakamoto K., Bull. Soc. Chem. Japan, **39**, 1 108 (1966).

STUDIUL UNOR COMBINAȚII COMPLEXE CU Tl(III) PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU

(Rezumat)

Se studiază spectrele IR ale sărurilor complexe de tipul $[(CH_3)_3S]_{n-3}[TlX_n]$, cu X = Cl, Br, I și $n = 4$ și 5. Este investigat atît domeniul 5 000 ... 400 $cm^{-1}$ cît și cel de joasă frecvență, 400 ... 200 $cm^{-1}$.

Caracteristicile spectrelor IR, în special în domeniul 400... 200 $cm^{-1}$, permit atribuirea unor structuri compușilor studiați, în acord cu datele din literatură. S-a stabilit astfel că anionii $TlCl_4^-$ și $TlBr_4^-$ din complecșii cu $[(CH_3)_3S]^+$, adoptă o simetrie $T_d$. În același mod, anionii $TlX_3Y^-$ și $TlX_2Y_2^-$, unde X = Cl și Y = Br sau I, din aceiași complecși, prezintă o simetrie $C_{3v}$, respectiv $C_{2v}$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 543.867 : 537.741.3

# VOLTAMMETRICAL BEHAVIOUR OF SOME DERIVATIVES OF VITAMIN $B_{12}$

BY

AL. DUCA and MARIA GABURICI

## 1. Introduction

The biosynthetical manufacture of vitamin $B_{12}$ involves a series of determinations during the fermentation, separation and purification stages in order to prevent the formation of some less active or even inactive derivatives of vitamin $B_{12}$ such as $H_{12}$ — OH, F.B. (factor B) etc. Spectrophotometrical analysis has the desadvantage that all derivatives have the same colour, so that, their quantitative determination cannot be done without their preliminary separation [1].

The indirect determination of vitamin after its mineralization cannot be carried out before the free cobalt removal, fact that requests much work. Therefore, it is necessary to find some rapid and sensitive methods for determination of either one derivative in the presence of other or low quantities of free cobalt together with vitamin.

In a previous paper [2] we reported our investigations about the finding the possibility of analytical determination of vitamin $B_{12}$ using the anodic voltammetry method. The present paper deals with the study of voltammetrical behaviour of some natural and synthetical derivatives of vitamin $B_{12}$, the behaviour that is much controlled by the substituent nature. For this reason, we have investigated, separately, for each derivative the influence of experimental parameters which determine both the pre-electrolysis step and the anodic stripping, namely, the nature and concentration of supporting electrolyte, pH, pre-electrolysis time, pre-electrolysis potential ($E_e$) etc.

## 2. Experimental

The experiments have been carried out using a mercury film stationary electrode, obtained by electrolytic deposit from a solution of $Hg(NO_3)_2$ on a wire of platinum, having a lenght of 11 mm and a diameter of 0.8 mm, welded in a glass tube loaded with mercury by means of which the connections with polarograph is realized. The recording of the anodic stripping curves have been carried out on the LP-55 and LP-60 polarographs.

All potential measurements have been made using a saturated calomel electrode. Catodic deposit and anodic stripping have been performed

at the temperature of 21°C in a thermostated cell. The volume was maintained constant. All solutions were prepared using tridistilled water and stored in a dark space to avoid the decomposition of vitamin by the light. To remove $O_2$ from solution, before pre-electrolysis step, the solution was deaerated with purified nitrogen. The stirring of solution during cathodic deposit was accomplished by means of an electromagnetical stirrer.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. The Behaviour of Ciancobalamin

Ciancobalamin is a coordinative complex of Co(III). It is a natural compound of highest complexity from all known up to now, and the single from vitamines which has in its structure a metal (Fig. 1). Being a very stable complex, the determinations made by us are referring to larger concentration, namely $10^{-4}$ ... $10^{-5}$ M.

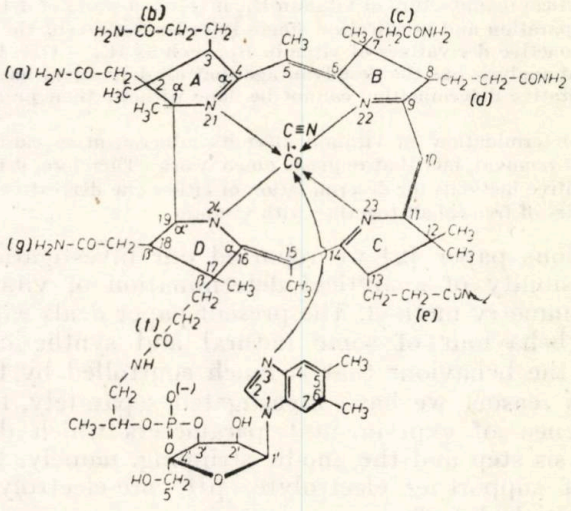



Fig. 1. — The structure of vitamin $B_{12}$.

In order to study the possibility of quantitative determination of vitamin $B_{12}$, more supporting electrolytes of different concentrations and pH have been utilized (Table 1).

The utilization of the first two solutions for determination of low quantities of cobalt on mercury stationary microelectrode was reported by Markova and Sinyakova [3]. In KSCN 0.1 M as supporting solution vitamin $B_{12}$ exibits an anodic stripping peak at a potential of about — 0.41 V. The magnitude of this peak depends on both the component concentration and concentration of supporting electrolyte. From the results obtained we have be seen that in both KSCN and $NH_4SCN$,

Table 1

*The Supporting Electrolytes Utilized for Determination of Vitamin $B_{12}$*

| Solution \ Concentration | 0.1 M | 0.5 M | 1 M |
|---|---|---|---|
| | pH | | |
| KSCN | 7.70 | 7.64 | 7.04 |
| $NH_4SCN$ | 6.40 | 5.30 | 4.75 |
| $NH_4ClO_4$ | 5.16 | | |

up to 0.5 M, the concentration of supporting electrolyte does not influence the magnitude of anodic peak ; further on, as the concentration increases, a diminishing of the influence can be seen. The best results and the best reproducibility of anodic stripping curves are obtained using a solution of KSCN 0.1 M. The comparative data as regards the behaviour of ciancobalamin in different supporting solutions are listed in Table 2.

Table 2

*Influence of Supporting Electrolyte over Anodic Stripping of Vitamin $B_{12}$*

| Supporting electrolyte | $NH_4SCN$ 0.1 M | KSCN 0.1 M | $NH_4ClO_4$ 0.1 M | Operating conditions |
|---|---|---|---|---|
| $\bar{h}$, [mm] | 49,5 | 60 | 31.5 | $E_e = -1.1$ V, $s = 1/20$ $t = 10$ min. $c = 10^{-4}$ M |

In order to select the optimum pre-electrolysis potential, the catodic deposits were carried out under potentials ranging from —0.8 to — 1.4 V. As can be seen from Fig. 2, the highest sensitivity is obtained in the case of pre-electrolysis stage performed at — 1.1 V.

Another parameter that influences the magnitude and symmetry of anodic stripping peaks is pre-electrolysis time. At short catodic depositing times, the dependence is linear ; at depositing times larger than 20 min, the linearity is not maintained and the anodic curves are out of shape.

The influence of catodic depositing time in different supporting solutions is given in Table 3 ; the values corresponding to height of anodic peak ($\bar{h}$), represents the mean value of 4 ... 5 determinations, performed under the same conditions, on the same electrode without renewing its surface.

Selecting properly both the pre-electrolysis time and potential and supporting electrolyte, a linear dependence can be obtained between the concentration of ciancobalamin and height of anodic stripping peak. The

**Table 3**

*Influence of Pre-electrolysis Time over Anodic Peak Height Obtained at Determination of Ciancobalamin ($E_e = -1.1$ V, $E_{rec.} = -0.8$ V and $s = 1/20$)*

| KSCN 0.1 M | | $NH_4SCN$ 0.1 M | | $NH_4ClO_4$ 0.1 M+LiCl 1 M | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$, [min] | $\bar{h}$, [mm] | $\bar{t}$, [min] | $\bar{h}$, [mm] | $t$, [min] | $\bar{h}$, [mm] |
| 5 | 34 | 5 | 17.5 | 5 | 0 |
| 10 | 42 | 10 | 28 | 10 | 18 |
| 15 | 51 | 15 | 49 | 15 | 23 |

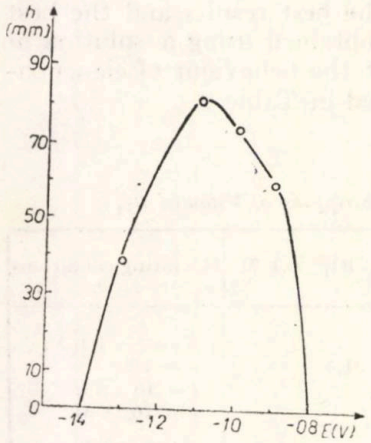



Fig. 2. — Influence of pre-electrolysis potential over the anodic stripping peak height; $C_{B_{12}} = 10^{-4}$ M, supporting electrolyte — KSCN 0.1 M, $t_e = 15$ min, $\omega = 400$ mV/min, $s = 1/20$.

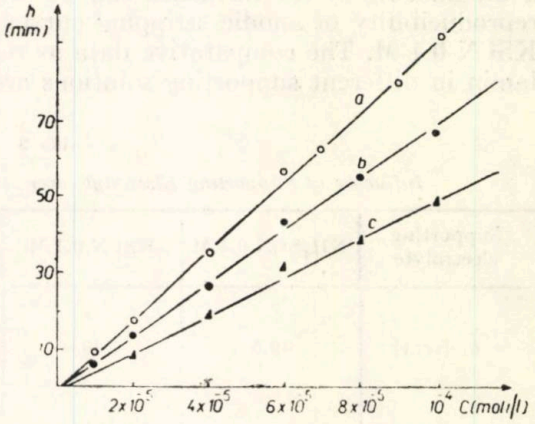



Fig. 3. — The calibration curves for determination of vitamin $B_{12}$ in the concentration range of $10^{-5}$ ...$10^{-4}$ M in the following supporting electrolytes: $a$ — KSCN 0.1 M, $b$ — $NH_4SCN$ 1 M, $c$ — $NH_4ClO_4$ 0.1 M; $t_e = 15$ min, $E_e = -1.1$ V, $s = 1/20$, $\omega = 400$ mV/min.

calibration curves for the determination of vitamin $B_{12}$ in the concentration range of $10^{-5}$ ... $10^{-4}$ M are plotted in Fig. 3.

Being a stable complex, its behaviour has been studied comparatively with the complex $[Co(CN)_6]^{3-}$ which has its stability constant $K = 10^{64}$. The complex and its solutions with different concentrations wer prepared according to [4]. The absence of free $CN^-$ was verified using a selecetive ion membrane electrode. Under the conditions of ciancobalamin determination, the complex $[Co(CN)_6]^{3-}$ does not exibit a significant anodic wave.

The possibility of determination of low quantities of cobalt together with vitamin $B_{12}$ has a great importance. For this reason, low quantities of cobalt were added to the solution of cobalamin $10^{-4}$ M and anodic peaks

were recorded under the same conditions used for determination only of vitamin, for a pre-electrolysis time of 3 min, when usualy peaks are not detectable in the case of cobalamin. The obtaine resultsd, statistic processed, are summarized in Table 4.

**Table 4**

*The Data Referring to the Possibility of Co(II) Determination together with Vitamin $B_{12}$, Statistic Processed*

| Run | Co added | Co found | | Statistic values |
|---|---|---|---|---|
| | μg | μg | % | |
| 1 | 2.50 | 2.60 | 104 | $n = 7$ |
| 2 | 4.00 | 3.85 | 96.25 | $X = 100{,}18\%$ |
| 3 | 6.00 | 5.75 | 95.83 | $S^2 = 11.24$ |
| 4 | 8.00 | 8.28 | 103.50 | $S = 3.35$ |
| 5 | 11.00 | 11.30 | 102.72 | $S_m = 1.26$ |
| 6 | 14.00 | 13.90 | 99.28 | $\alpha = 0.05$ |
| 7 | 16.00 | 15.95 | 99.68 | $t = 2.44$ |
| | | | | $\varepsilon = \pm 2.44 \times 1.26$ |
| | | | | $A = (100.18 \pm 3.074)\%$ |

### 3.2. The Behaviour of Factor B

Cobinamid (F.B.) is the principal compound in biosynthesis of vitamin $B_{12}$. From biological point of view, it is inactive but there is the possibility of its transformation through biosynthesis in vitamin $B_{12}$.

From our experiments as regards the voltammetrical behaviour in different supporting electrolytes, due to its great stability there are not recordable anodic peaks even for high concentrations and long pre-electrolysis times, but low quantities of vitamin $B_{12}$ can be determined together with F.B.

### 3.3. The Behaviour of $B_{12}$—NO

From the view point of their stability, this derivative follows after F. B. and due to this fact, well defined anodic waves have been obtained only at concentrations not lower than $10^{-4}$ M, for pre-electrolysis time long enough. Its behaviour in different supporting electrolytes is given in Table 5.

**Table 5**

*Influence of Pre-electrolysis Time over the Magnitude of Anodic Stripping Peak of $B_{12}$—NO in Different Supporting Electrolytes ($E_e = -1.1$ V, $E_{rec.} = -0.8$ V, $s = 1/10$)*

| Solution / Time, [min] | $NH_4SCN$ 1 M | KSCN 0.1 M | $NH_4ClO_4$ 0.1 M |
|---|---|---|---|
| | $\bar{h}$, [mm] | | |
| 10 | 18 | 0 | 0 |
| 15 | 38 | 12 | 0 |
| 20 | 40 | 21 | 6 |

The best results are obtained using $NH_4SCN$ 1 M as supporting electrolyte. The great desadvantage of this solution is the rapid enough degradation of electrode, namely after 5 ... 6 experiments its surface must be regenerated. In this solutions $E_{opt.} = -1.1$ V and $E_{max.} = -0.42$ V.

### 3.4. The Behaviour of $B_{12}$—$SO_3$

From the view point of their stability, derivative $B_{12} - SO_3$ is situated between ciancobalamin and $B_{12} - NO$. The best supporting electrolyte was $NH_4SCN$ 0.1 M, in which the anodic peaks are obtained with very good reproducibility at $E = -0.38$ V (Fig. 4). The anodic curves have been recorded using the same electrode without its surface regeneration. The optimum pre-electrolysis potential, determined experimentally, as it comes out from Fig. 5, is — 1.2 V.

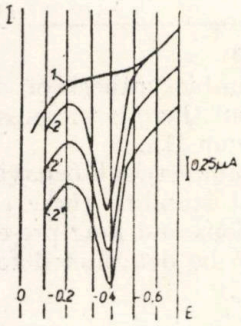



Fig. 4. — The anodic stripping curves of $B_{12} - SO_3$ in $NH_4SCN$ 0.1 M; $E_e = -1.2$ V, $E_{rec.} = -0.7$ V, $t_e = 10$ min, $C_{B_{12}-SO_3} = 10^{-4}$ M, $s = 1/10$; *1* — supporting electrolyte line, *2*, *2'* and *2''* — anodic stripping curves recorded on the same electrode surface.

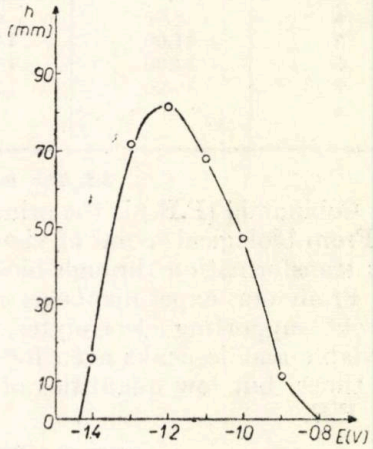



Fig. 5. — Influence of the pre-electrolysis potential over the anodic stripping of $B_{12} - SO_3$ in $NH_4SCN$; $t_e = 15$ min, $E_{rec.} = -0.8$ V, $s = 1/10$.

### 3.5. The Behaviour of $B_{12}$—OH

Since hydroxicobalamin has a less stability, much less of its concentration, even to $10^{-6}$ M, can be determined. For this derivative we have studied the optimum conditions of pre-electrolysis stage.

From all supporting electrolytes utilized, only the ammonia buffer, $NH_4Cl + NH_4OH$ 0.1 M, gives the possibility to obtain some reproducible and symmetrical anodic peaks with $E_{max.} = -0.35$ V and optimum value of pre-electrolysis potential of — 1.1 V.

For low pre-electrolysis times, a linear dependence of anodical peak height against time is obtained (Fig. 6).

The low concentrations of $B_{12} - OH$ can be determined using the calibration curves plotted in Fig. 7.

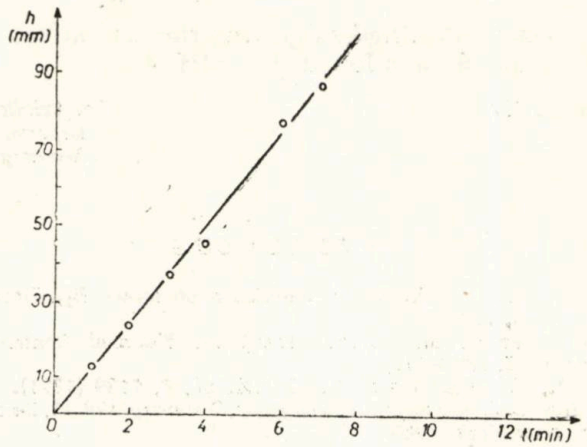



Fig. 6. — Influence of the pre-electrolysis time over the anodic stripping peak height of $B_{12}-OH$ $10^{-4}$ M in KSCN 0.1 M ; $E_e = -1.1$ V , $E_{rec.} = -0.8$ V, $s = 1/50$.

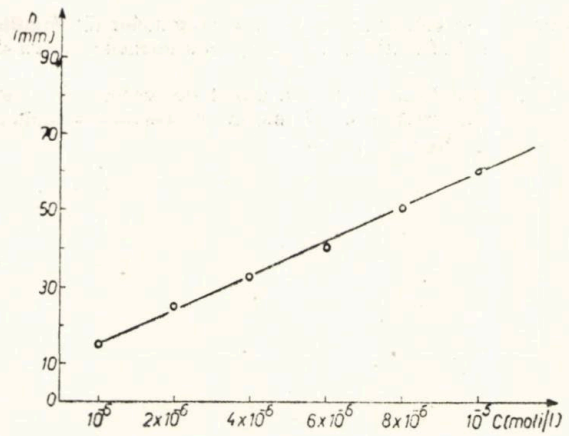



Fig. 7. — Calibration curve of $B_{12}-OH$ in the concentration range of $10^{-5}$ ... $10^{-6}$ M in the ammonia buffer as supporting electrolyte ; $E_e = -1.1$ V, $E_{rec.} = -0.8$ V, $s = 1/50$, $t_e = 15$ min.

Due to its less stability, $B_{12} - OH$ can be determined with good results together with $B_{12} - NO$ and $B_{12} - SO_3$ in ammonia buffer solution.

## 4. Conclusions

From the experiments carried out, we can say that from the voltammetrical point of view, the stability of vitamin derivatives follows the order :

$$F.B > B_{12} - NO > B_{12} - SO_3 > B_{12} - OH.$$

The same fact was verified subjecting the derivatives to UV irradiation. The most degradable was found $B_{12}$—OH.

*Received, December 19, 1975*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Inorganic*
*Chemistry and Technology*

REFERENCES

1. Goldstein S., *Contribuţii la chimia analitică a vitaminei $B_{12}$*. Doctoral Thesis, Polyt. Inst., Jassy, 1975.
2. Duca Al., Găburici M., Papers of the Third National Conference on Analytical Chemistry, **I**, 133 (1971).
3. Маркова И., Синякова А., ЖАХ, **26**, *6*, 1139 (1971).
4. Brauer G., *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*. Vol. **II**, 2-nd Edition, Academic Press, New York, 1963.

COMPORTAREA VOLTAMPEROMETRICĂ A UNOR DERIVAŢI AI VITAMINEI $B_1$

(Rezumat)

S-a studiat comportarea voltamperometrică a vitaminelor din familia $B_{12}$ (F.B., $B_{12}$ — —NO, $B_{12}$—$SO_3$ şi $B_{12}$—OH) în funcţie de natura şi concentraţia soluţiei de bază, potenţialul şi timpul de electroliză.

Se interpretează rezultatele obţinute din punct de vedere al aplicabilităţii practice, pentru determinarea cantităţilor mici de Co(II) alături de cianocobalamină, precum şi dozarea $B_{12}$—OH alături de $B_{12}$—$SO_3$, $B_{12}$—NO şi F.B.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2, 1977
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 546.742

# COMPUȘI AI Ni(II) CU DERIVAȚI AI ACIDULUI FOSFINIC

DE

I. ROȘCA

## 1. Introducere

Extinderea cercetărilor în domeniul compușilor proveniți de la cationii metalelor cu derivați ai acidului fosfinic s-a concretizat, în ultimii ani, prin sinteza și studiul a numeroși compuși cu proprietăți deosebite [1] ... [10].

Studiile efectuate cu privire la acești compuși relevă marea stabilitate termică [1], [2], [6] ... [10] și conservarea proprietăților elastice la temperaturi foarte scăzute [3] ... [5]. S-a constatat că mulți dintre acești compuși, pe lîngă o termostabilitate ridicată posedă și proprietăți de semiconductori, izolatori electrici și rezistență în medii corozive [6] ... [10].

În această lucrare se continuă cercetarea proprietăților compușilor proveniți de la cationi ai metalelor cu derivați ai acidului fosfinic, prezentîndu-se un studiu al compușilor obținuți din acetilacetonat de Ni(II) și acizii difeniltiofosfinic, difenilditiofosfinic, dibutilfosfinic, dietilfosfinic, dietiltiofosfinic și dietilditiofosfinic.

## 2. Partea experimentală

### 2.1. Sinteza, determinarea compoziției, masa moleculară și gradul de dispersitate

Compușii studiați au fost obținuți în topitură sau prin refluxare în benzen, toluen, butanol sau etanol a reactanților respectivi. În acest scop au fost luate cantități stoechiometrice de acetilacetonat de Ni(II) și de acid difeniltiofosfinic, difenilditiofosfinic, dibutilfosfinic, dietilfosfinic, dietiltiofosfinic sau dietilditiofosfinic, care s-au introdus într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent. Acetilacetonatul de Ni(II) și acizii fosfinici au fost sintetizați după metodele descrise în literatură [11] ... [16]. Balonul în care s-a efectuat sinteza a fost încălzit pînă la temperatura de fierbere a solvenților folosiți sau puțin peste temperatura de topire a reactanților (pentru sinteza în topitură) pînă cînd practic nu s-a mai putut identifica acetilacetona degajată.

Cantitățile de reactanți au fost luate în limitele 0,1 ... 0,01 moli iar solvenții în volume de 100 ml.

Reactanții sînt total solubili iar produsele de reacție sînt parțial solubile în solvenții organici utilizați. Separarea produselor de reacție s-a efectuat prin filtrare iar fracțiunile solubile prin evaporarea solvenților.

Din compoziția chimică a compușilor obținuți rezultă că pentru fiecare cation Ni(II) corespund doi anioni ai acizilor fosfinici (tabelul 1).

Greutatea moleculară a fracțiunilor solubile, determinată crioscopic în benzen, este dată în tabelul 1.

**Tabelul 1**

*Compoziția și greutatea moleculară a compușilor obținuți*

| Compusul | Greutatea moleculară | Compoziție, [%] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ni | | C | | P | |
| | | teor. | exp. | teor. | exp. | teor. | exp. |
| $[Ni((C_6H_5)_2POS)_2]_n$ —Ni-II | 8 590 | 11,2 | 10,6 | 54,1 | 53,8 | 11,8 | 11,0 |
| $[Ni((C_6H_5)_2PS_2)_2]_n$ —Ni-III | 6 650 | 10,6 | 10,0 | 51,0 | 52,1 | 11,1 | 11,8 |
| $[Ni((C_4H_9)_2PO_2)_2]_n$ —Ni-IV | 5 200 | 14,6 | 14,8 | 47,6 | 47,2 | 15,3 | 14,8 |
| $[Ni((C_2H_5)_2PO_2)_2]_n$ —Ni-V | 4 860 | 19,6 | 19,1 | 31,8 | 28,5 | 20,6 | 19,1 |
| $[Ni((C_2H_5)_2POS)_2]_n$ —Ni-VI | 5 850 | 17,8 | 17,1 | 28,9 | 27,9 | 18,6 | 17,1 |
| $[Ni((C_2H_5)_2PS_2)_2]_n$ —Ni-VII | 7 050 | 16,2 | 15,8 | 26,0 | 25,2 | 17,0 | 15,8 |

Gradul de dispersitate a fost determinat folosind ca metodă cromatografia pe gel. În acest scop s-a utilizat un aparat de tip Watter cu coloană umplută cu stirex și drept eluent ciclohexanona.

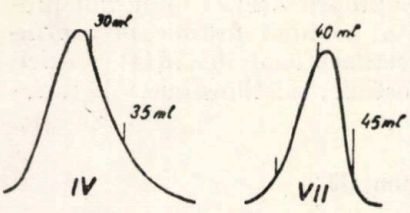



**Fig. 1.** — Diagrame înregistrate prin metoda cromatografică pe gel de stirex folosind ca eluant ciclohexanona, pentru compușii: Ni-IV și Ni-VII.

Din înregistrările obținute la acest aparat se constată că partea de compuși solubili în ciclohexanonă prezintă un singur pic (fig. 1). Acest aspect denotă că fracțiunile solubile în ciclohexanonă sînt relativ omogene ca structură și grad de polimerizare.

### 2.2. Analiza termogravimetrică

Analiza termogravimetrică s-a efectuat la un derivatograf Paulik-Paulik-Erdey cu cantități de 50 mg la o viteză de încălzire de 10°C/min în intervalul de temperatură 20° ... 700°C.

Din studiul curbelor înregistrate rezultă că descompunerea termică are loc pe faze prin dezvoltare de gaze provenite de la radicalii alchil, aril și de la atomii de sulf din moleculele acizilor respectivi. Cele mai puternice legături din compușii analizați sînt Ni—O și P — O, singurele care se păstrează și în produsele finale solide. Prin încălzire în aer compușii analizați care conțin sulf trec în compuși corespunzători oxigenați în care atomii de sulf sînt înlocuiți cu atomi de oxigen în aceeași proporție, obținîndu-se legături mai stabile P — O și Ni — O.

Deși se dispune de mai multe moduri și criterii de apreciere a stabilității termice, se va recurge, în această lucrare, la aprecierea acesteia prin temperaturile caracteristice începutului descompunerii, a pierderii în greutate de 10%, de 25% și sfîrșitul descompunerii (tabelul 2).

**Tabelul 2**

*Temperaturile caracteristice descompunerii termice*

| Compusul | Începutul descompunerii termice °C | Temperatura corespunzătoare pierderii de | | Sfîrșitul descompunerii termice °C |
|---|---|---|---|---|
| | | 10% | 25% | |
| Ni-II | 280 | 350 | 430 | 610 |
| Ni-III | 275 | 340 | 420 | 600 |
| Ni-IV | 220 | 280 | 310 | 450 |
| Ni-V | 230 | 270 | 300 | 430 |
| Ni-VI | 210 | 250 | 290 | 420 |
| Ni-VII | 200 | 240 | 280 | 420 |

Din tabelul 2 se observă că temperaturile corespunzătoare pierderilor în greutate de 10% și 25% cît și cele corespunzătoare începutului și sfîrșitului descompunerii termice sînt mai mici pentru compușii care conțin sulf și radicali alchil.

Compușii obținuți au o stabilitate termică mult mai mare decît compușii din care provin, confirmîndu-se faptul că grupările care nu au rezistat efectului caloric în monomeri s-au întărit prin polimerizare datorită formării ciclurilor chelate, mult mai stabile. Această concluzie concordă și cu rezultatele obținute de alți autori [17].

Compușii Ni(II) cu derivați ai acidului fosfinic au o stabilitate termică mai mare decît compușii similari ai Co(II) însă încep să se descompună la temperaturi mai mici decît compușii corespunzători ai Cr(III), $UO_2^{2+}$, Fe(III) și Mn(II) [10].

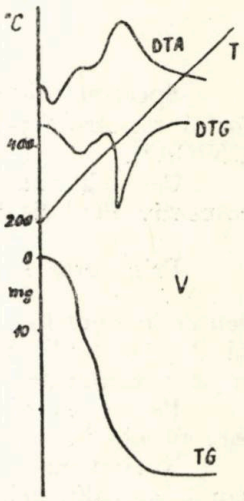



Fig. 2. — Derivatograma Ni-V.

### 2.3. Cinetica reacției de descompunere termică

Studiul cinetic al reacțiilor de descompunere eterogenă poate fi efectuat prin mai multe metode dintre care metoda termogravimetrică, care folosește în diferite variante datele obținute prin înregistrare la derivatograf a curbelor T, DTA, TG, DTG, s-a impus în mod deosebit.

După metoda propusă de F r e e m a n și C a r r o l l [18] s-a calculat energia de activare și ordinul de reacție (tabelul 3), pentru fiecare treaptă de descompunere termică.

Tabelul 3

*Valorile ordinului de reacție și ale energiei de activare* (kcal/mol) *la descompunerea termică a compușilor obținuți*

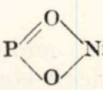
| Compusul | Treapta I | | | Treapta II | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Intervalul de temperaturi °C | Ordinul reacției $n$ | Energia de activare $E$ | Intervalul de temperaturi °C | Ordinul reacției $n$ | Energia de activare $E$ |
| Ni-II | 280 ... 595 | 0,85 | 35 | — | — | — |
| Ni-III | 275 ... 385 | 0,88 | 38 | 385 ... 600 | 0,90 | 53 |
| Ni-IV | 220 ... 360 | 0,90 | 40 | 360 ... 450 | 0,95 | 55 |
| Ni-V | 230 ... 350 | 0,85 | 35 | 350 ... 430 | 0,90 | 50 |
| Ni-VI | 210 ... 340 | 0,90 | 32 | 340 ... 420 | 1,00 | 57 |
| Ni-VII | 200 ... 330 | 0,80 | 30 | 330 ... 425 | 0,90 | 50 |

Valorile fracționare ale ordinului de reacție se datoresc faptului că reacția chimică propriu-zisă este defavorizată de fenomenele de transport a compușilor volatili prin solid, de fenomenele de interfază sau fenomenele de „vaporizare" a componentei volatile la suprafața liberă a solidului.

### 2.4. Spectrele de absorbție în infraroșu

Spectrele de absorbție în infraroșu (IR) a compușilor sintetizați au fost înregistrate pentru domeniul 400 ... 4 000 $cm^{-1}$ la un aparat de tip UNICAM.

Cel mai mult influențate sînt benzile de absorbție ale grupei $PO_2$, respectiv POS și $PS_2$.

Prin crearea legăturilor  banda corespunzătoare frecvenței de vibrație a grupei P=O se modifică ca urmare a alungirii legăturii P = O. Astfel apar, pentru compușii sintetizați, frecvențe mai mici în acest domeniu de absorbție decît pentru acizii liberi corespunzători.

Pentru acizii dialchilfosfinici utilizați, absorbția grupelor P = O este situată în intervalul 1 150 ... 1 180 $cm^{-1}$.

Notînd cu $\nu$ frecvența de vibrație corespunzătoare grupelor P = O sau P = S din acizii liberi și cu $\nu'$ frecvența de vibrație corespunzătoare aceleiași grupe din compușii respectivi ai Ni(II) se poate defini prin

$$\Delta\nu = \frac{\nu - \nu'}{\nu} \cdot 100$$

modificarea, în procente, a frecvenței de vibrație a grupelor răspunzătoare de crearea legăturilor de coordinație (tabelul 4).

Tabelul 4

*Modificarea frecvenței caracteristice de vibrație a grupelor P = O sau P = S prin coordinare*

| Compus | Ni-II | Ni-III | Ni-IV | Ni-V | Ni-VI | Ni-VII |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta\nu$ | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 1,3 | 1,5 | 1,8 |

Din valorile prezentate în tabelul 4 rezultă că frecvența de vibrație a grupei P = S se modifică mai mult prin coordinare decît cea a grupei P = O. Aceasta înseamnă că acizii diorganofosfinici care conțin S în loc de O sînt mai buni complexanți decît acizii oxigenați corespunzători.

### 2.5. Spectre de raze X

Spectrele de raze X au fost înregistrate la o instalație „Kristalloflex -Siemens" cu tub Roentgen cu radiații Cu(K) filtrate prin Ni, tensiunea anodică 35 kV și curentul de 12 mA. Tehnica iradierii se face prin transmisie folosind explorarea continuă a spectrului de difracție cu un contor Geiger-Müller montat pe un goniometru de textură. Domeniul de difracție utilizat în mod curent la acest aparat este de $2\theta = 10° \ldots 45°$. Din spectrele de raze X s-a calculat gradul de cristalinitate după metoda descrisă în [19].

Din analiza valorilor gradului de cristalinitate (tabelul 5) rezultă următoarele constatări :

a) O parte din compușii sintetizați au numai o ordine locală.

b) O altă parte din compușii prezentați au un caracter bifazic care pe lîngă starea de ordonare locală caracteristică stării amorfe prezintă și linii de difracție caracteristice stării cristaline.

c) Gradul de cristalinitate este mai mic la compușii care conțin sulf față de compușii corespunzători la care sulful este înlocuit cu oxigen.

d) Compușii proveniți de la acizi care conțin radicali organici voluminoși (radicali fenil) prezintă numai o ordine locală.

Tabelul 5

*Gradul de cristalinitate*

| Compus | Ni-II | Ni-III | Ni-IV | Ni-V | Ni-VI | N-VII |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Grad cristalinitate, [%] | 0 | 0 | 48,8 | 53,2 | 45,6 | 39,8 |

### 3. Structura propusă a compușilor obținuți

Din analiza chimică a compușilor sintetizați rezultă că fiecărui ion de Ni(II) îi corespund doi anioni ai derivaților acidului fosfinic. Acești anioni fiind bidentați prin intermediul atomilor de oxigen sau sulf asigură tetracoordinarea Ni(II).

După cum este cunoscut, în cazul numărului de coordinație patru, dispunerea liganzilor se realizează după vîrfurile unui tetraedru sau după vîrfurile unui pătrat (configurație tetraedrică respectiv plan—pătrat).

Din analiza spectrală (RES) efectuată la un spectrofotometru RES-IFA, București, rezultă că toți compușii sintetizați sînt diamagnetici. Compușii de coordinație în care ionul metalic central tetracoordinat are configurația $d^8$ (cazul Ni(II)) și sînt diamagnetici se consideră invariabil de structură plan—pătrat.

Această structură plan—pătrat poate fi privită ca reprezentînd cazul limită al distorsiunii obișnuite de la simetria octaedrică atunci cînd cei doi liganzi situați la o distanță mai mare sînt complet îndepărtați.

În literatura de specialitate se citează numeroase exemple de combinații complexe de Ni(II) cu structură plan—pătrat provenind de la liganzi cu atomi de O sau S [20], [21].

Din determinările de masă moleculară rezultă că toți compușii sintetizați se încadrează în categoria oligomerilor (tabelul 1). Așadar, unitățile structurale plan—pătrat, ca unități de bază în structura polimeră, vor determina configurația compușilor sintetizați.

Conexiunea structurilor plan—pătrat se realizează prin intermediul atomilor de fosfor tetracoordinați de structură tetraedrică (din anionii derivaților acidului fosfinic).

Structura propusă a acestor compuși este în acord cu datele experimentale și cu indicațiile din literatură (fig. 3) [20], [21].

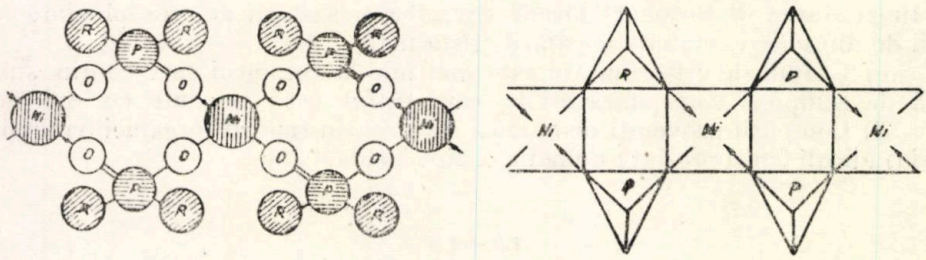



Fig. 3. — Structura propusă a compușilor sintetizați.

### 4. Posibilități de aplicare a compușilor sintetizați

Compușii sintetizați prezintă pe lîngă importanță teoretică și una practică.

Din analiza derivatografică rezultă că majoritatea compușilor sintetizați au stabilitate termică remarcabilă.

Toți compușii sintetizați aderă pe suprafețe metalice, mase plastice și sticlă și rezistă foarte bine în medii agresive la temperaturi de 100° ... 105° C (soluții de acizi, baze, săruri). Din această cauză se recomandă ca acoperitori anticorozivi.

Compusul Ni-III prezintă proprietăți de birefringență.

Au fost determinate conductibilitățile electrice în atmosferă obișnuită în intervalul de temperatură 20° ... 200° C cu megohmmetrul Tesla-283 folosind electrozi de aluminiu cu secțiune transversală de 1 cm². Conductibilitățile electrice determinate la temperatura de 20°C sînt de $10^{-16}$ $\Omega^{-1}$ $cm^{-1}$ iar valorile energiei de activare de ordinul zecilor de eV.

Înlocuirea oxigenului cu sulf în liganzii din compușii de coordinație sintetizați contribuie la scăderea conductibilității electrice și la mărirea energiei de activare. Acest fapt se datorește probabil deosebirilor de electronegativitate și polarizabilitate ale S față de O.

Pentru compușii sintetizați s-a determinat valoarea pierderilor dielectrice și a tensiunii de străpungere.

Tensiunea de străpungere este egală cu 5,5 ... 6,0 kV/mm, pentru toți compușii sintetizați.

Valoarea pierderilor dielectrice, determinată prin valorile tg $\delta$, este cuprinsă în intervalul 3,5 ... 4%.

Compușii care conțin atomi de O în acizii fosfinici utilizați au o pierdere dielectrică puțin mai mare (cu aproximativ 2%) decît similarii lor care conțin S.

Pe baza proprietăților dielectrice determinate experimental și prezentate mai sus, compușii sintetizați se pot recomanda și ca izolatori electrici.

*Primită la 8 noiembrie 1975*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de chimie și tehnologie anorganică*

BIBLIOGRAFIE

1. Block P. B., Simkin J., Ocone R. L., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1 749 (1962).
2. Block P. B., Rose H. S., Schaumann C. W., Roth S. E., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3 200 (1962).
3. Saraceno J. A., Block P. B., Inorg. Chem., *3*, 1 699 (1964).
4. Selwyn H., Rose H. S., Block P. B., J. Am. Chem. Soc., **87**, 2 076 (1965).
5. Crescenzi V., Giancotti V., Ripamonti A., J. Am. Chem., Soc., **88**, 391 (1966).
6. Golgoțiu T., Roșca I., Bul. Inst. polit. Iași, **XVII (XXI)**, *1—2*, s. II, 1 (1971).
7. Golgoțiu T., Roșca I., Makromolek. Chemie, *160*, 59 (1972).
8. Golgoțiu T., Roșca I., Comunicare la al 39-lea Congres de chimie industrială, Buc., 1970.
9. Голгоцию П., Рошка И., Высокомолек. соед., **9**, 2086 (1973).
10. Roșca I., *Compuși termostabili ai Mn, Cr, Fe, $UO_2$, Co și Ni cu derivați ai acidului fosfinic.* Teză de doctorat, Inst. polit., Iași, 1975.
11. Charles G. R., Chem., **62**, 440 (1938).
12. Higirus A. W., Wogel W. P., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1 864 (1955).
13. * * * *Organische Phosphorverbindungen.* Teil 1, Stuttgart, 1963.
14. Петров А. К., Близнюк К. Н., Короткова П. В., ЖОХ, **9**, 2995 (1960).
15. Kuhen W., Angew. Chem., 71, 162 (1959).

16. Мастрюкова А. Т., ЖОХ, **31**, 507 (1961).
17. Mortimer C., Thermochimica Acta, **3**, 265 (1974).
18. Freeman S. E., Carrol B., J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).
19. Hermans H. P., J. Polym. Sci., **4**, 709 (1960).
20. Brezeanu M., Spacu P., *Chimia combinaţiilor complexe*, EDP, Buc., 1974.
21. * * * *Исследования по химии селатных соединений*. Изд. Штиинца, Кишинев, 1971.

## СОЕДИНЕНИЯ Ni(II) С ДЕРИВАТАМИ ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Резюме)

Получены координационные соединения Ni(II) с дериватами фосфиновой кислоты.

Полученые продуктые исследованы с помощью элементарного анализа, ИК и ЭПР-спектроскопии, термогравиметрического и рентгенофазового анализов.

На основании экспериментальных и литературных данных автор предлагает структуру этих соединений.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 547.476 ; 542.943 ; 546.65

# THE OXIDATION OF AMINO ACIDS BY RARE METAL CATIONS

BY

R. S. DIXIT and S. N. SRIVASTAVA

## 1. Introduction

The kinetic studies of the oxidation of methionine and cysteine are scanty in literature. The oxidation of methionine by Ce(IV) and V(V) is measurably slow at ordinary temperature while cysteine oxidation by these rare metal cations is measurably fast. Hence the methionine oxidation has also been studies employing Os(VIII) as catalyst. Hence the present paper deals with stoichiometry and product analysis of the reaction products found during the reaction. The paper also gives the kinetic parameters calculated from these studies.

## 2. Experimental

Ceric sulphate was E. Merck (G. R.) quality, methionine (B.D.H.) AR quality and cysteine (Koch Light), were of AnalaR grade, all reagents used were of AnalaR grade. No further purification of ceric sulphate was necessary because other traces of rare earth impurities do not interfere [1], [2]. Sodium perchlorate (E. Merck) was used as such and the traces of organic impurities in perchloric acid E. Merck (G.R.) quality refered to by A d a m s o n [3] could not be detected in our case.

A stock solution of ceric sulphate was prepared by direct weighing in appropriate sulphuric acid solution and standardised [4] against ferrous ammonium sulphate using N-phenylanthranilic acid indicator. Since the solubility of cysteine in water is very small its solution was made in sulphuric acid.

Ammonium metavanadate (AnalaR grade) was dissolved or suspended in water and calculated quantity of concentrated acid added and the solution was standardised [5] against ferrous ammonium sulphate solution using barium diphenylamine sulphonate as an indicator in presence of phosphoric acid.

As osmium solution was obtained by dissolving J o h n s o n M e t h e y grade osmium tetroxide in a known quantity of acid solution ; the solution was standardised by liberation of iodine from excess potassium iodide and

titrated with sodium thiosulphate to an amperometric end point. The solution was stored in cool.

All solutions were prepared in doubly distilled water, the second distillate being from $KMnO_4$. All pyrex glass vessels were employed for reaction mixture.

Reactions were carried out at 15° ... 35° ± 0.05°C in a thermostat. The progress of reaction was followed as described previously by W a l d e n [4] and W a t e r s [5] for Ce(IV) and V(V) reactions respectively.

No precaution was taken to exclude diffused light entering the reaction mixture. Ce(IV) undergoes photochemical decomposition [7], if any, in U.V [6]. Ce(IV) solutions have sufficient thermal stability [7].

## 3. Results

### 3.1. Stoichiometry

#### a) *Cerium(IV) Oxidations*

Methionine or cysteine and ceric sulphate (excess) of different concentrations in suitable sulphuric acid solution were kept at constant temperature of 30°C and 20°C respectively. Thereafter the excess of Ce(IV) was determined. Some of the results are shown in Tables 1 and 2. It was found that 1 mole of methionine required 1 mole of Ce(IV) for oxidation but 2 moles of Ce(IV) were consumed for 1 mole of cysteine.

Table 1

*Stoichiometry* ($H_2SO_4$ = 1.5 M, $t$ = 30°C)

| Ce(IV) M×10³ initial | Methionine M × 10³ initial | Ce(IV) M ×10³ consumed | Ce(IV) / Methionine |
|---|---|---|---|
| 2.0 | 0.5 | 0.525 | 1.05 |
| 5.0 | 1.0 | 1.010 | 1.01 |
| 10.0 | 1.0 | 1.000 | 1.00 |
| 12.0 | 1.5 | 1.486 | 0.99 |

Table 2

*Stoichiometry* ($H_2SO_4$ = 1.5 M, $t$ = 20°C)

| Ce(IV) M × 10³ initial | Cysteine M × 10⁴ initial | Ce(IV) M × 10⁴ consumed | Ce(IV) / Cysteine |
|---|---|---|---|
| 7.0 | 1.0 | 2.10 | 2.10 |
| 10.0 | 1.5 | 3.11 | 2.07 |
| 10.0 | 2.0 | 3.99 | 1.99 |
| 8.0 | 1.5 | 3.07 | 2.00 |

#### b) *Vanadium(V) Oxidations*

V(V) and methionine at different concentrations in a suitable sulphuric acid solution, with fixed concentration of Os(VIII) were kept at temperature 40°C and cysteine and V(V) (in excess) were kept in sulphuric acid solution at 20°C. The excess of V(V) was determined by standard method. The results are recorded in Tables 3 and 4. It was found that equimolecular consumption of V(V) and methionine takes place while 2 moles of V(V) were consumed for each mole of cysteine.

Table 3

*Stoichiometry of the Reaction between V(V) and Methionine* (Os(VIII) = $5 \times 10^{-4}$ M, $H_2SO_4$ = 0.75 M, $t$ = 40°C)

| V(V) M × 10 initial | Methionine M × 10 initial | V(V) M × 10 consumed | V(V) / Methionine |
|---|---|---|---|
| 7.5 | 1.5 | 1.50 | 1.00 |
| 12.0 | 2.0 | 1.98 | 0.99 |
| 10.0 | 1.0 | 1.10 | 1.10 |
| 16.0 | 2.0 | 2.11 | 1.05 |

Table 4

*Stoichiometry* ($H_2SO_4$ = 0.75 M, $t$ = 25°C)

| V(V) M × 10 initial | Cysteine M × $10^2$ initial | V(V) M × $10^2$ consumed | V(V) / cysteine |
|---|---|---|---|
| 2.0 | 4.0 | 7.98 | 1.995 |
| 0.8 | 1.0 | 2.10 | 2.100 |
| 1.0 | 2.0 | 4.12 | 2.060 |
| 1.5 | 3.0 | 5.98 | 1.996 |

**3.2. Identification of Reaction Products**

a) *Methionine Sulfoxide*

The reaction mixture containing methionine and oxidant Ce(IV) or V(V) in excess were taken in three different reaction vessels and were kept at temperature of reaction till the completion of reaction. In this solution the methionine sulfoxide was identified as follows :

α) *Preparation of N-Benzolymethionine Sulfoxide*

Benzoyl chloride and aqueous sodium bicarbonate solution were added in the reaction mixture. A precipitate of N-Benzoylmethionine sulfoxide was obtained which was confirmed by determining its melting point (183°C).

β) *Paper Chromatography*

The paper chromatographic technique was also employed for characterization of methionine sulfoxide as reaction product. The chromatographic Whatman paper was spotted with the reaction mixture obtained after completion of reaction and was saturated with the vapours of phenol and was run in the water saturated phenol. A descending chromatography was applied and the temperature of the chamber was held between 24° ... 27°C. After the elapse of sufficient time, the chromatogram was developed. After the development of chromatogram, the sheet was removed from the tank and dried. The paper was than sprayed with 0.1% solution of ninhydrin in *n*-butanol heated in an oven for 5 min at 100°C. The position of coloured spot developed by the reaction of ninhydrin with the product in the chromatogram was revealed and $R_f$ value was calculated. The $R_f$ value comes out to 0.84 which confirms the presence of methionine sulfoxide as the same value observed with the authentic sample of methionine sulfoxide.

b) *Cysteic Acid by Paper Chromatography*

The reaction product obtained after the oxidation of cysteine by Ce(IV) or V(V) in dilute sulphuric acid was identified chromatographically.

The procedure laid down for identification of cysteic acid was exactly the same as for methionine sulfoxide identification. The $R_f$ value was further compared by the value obtained with the authentic sample of cysteic acid. This $R_f$ value (0.101) confirmed cysteic acid as the reaction product.

### 3.3. Kinetic Parameters

The kinetic parameters were also calculated for all the four oxidations studies and these data are in accordance with the proposed reaction mechanism and rate expression for these reactions. The data are recorded in Table 5.

Table 5

*Kinetic Parameters*

| Oxidant | Amino acid | Temperature range °C | Energy of activation $E$ Kcal | Entropy of activation $\Delta S$ e.u. |
|---|---|---|---|---|
| Ce(IV) | Methionine | 20 ... 35 | 17.34 | −13.36 |
| | Cysteine | 15 ... 30 | 10.05 | −36.50 |
| V(V) | Methionine | 35 ... 50 | 25.69 | 6.96 |
| | Cysteine | 20 ... 35 | 14.08 | −23.87 |

## 4. Discussions

### 4.1. Rate Expressions

The results of the kinetic study of oxidation of methionine and cysteine by Ce(IV) conform to the following rate expressions :

$$\frac{-\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathrm{Ce(IV)}] = k'\,[\mathrm{H^+}][\mathrm{Ce(IV)}]\,[\mathrm{Methionine}]\,[\mathrm{Os(VIII)}]$$

and

$$\frac{-\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathrm{Ce(IV)}] = \frac{K\,[\mathrm{Cysteine}]\,[\mathrm{Ce(IV)}]}{[\mathrm{H^+}]}.$$

The expressions for oxidation of these amino acids by vanadium (V) are :

$$\frac{-\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathrm{V(V)}] = k_1\,[\mathrm{Methionine}]\,[\mathrm{Os(VIII)}]\,[\mathrm{V(V)}][\mathrm{H_3O^+}]\{K_1 + K_2K_3[\mathrm{HSO_4^-}]\}$$

and

$$\frac{-\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathrm{V(V)}] = K_1\,[\mathrm{V(V)}]\,[\mathrm{H_3O^+}]\,[\mathrm{cysteine}].$$

The inverse dependence on hydrogen ion concentration was explained on the fact that the anion of cysteine takes part in the rate determining spet in the oxidation of the cysteine.

*Acknowledgement.* One of the authors (RSD) thanks the CSIR, New Delhi, for the award of a Junior Research Fellowship.

*Received, November 8, 1975*

*Agra College,*
*Chemical Laboratories,*
*India*

REFERENCES

1. Moore W., Anderson R. C., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1 476 (1944).
2. Shorter J., Hinshelwood C., J. Chem. Soc., 3 276 (1950).
3. Adamson M. G., Dainton F. S., Glent-Worth P., Trans. Faraday Soc., **61**, 589 (1965).
4. Walden G. H., Hammet L. P., Chapman R. P., J. Am. Chem. Soc., **55**, 264 (1933).
5. Waters W. A., Litter J. S., J. Chem. Soc., 1 299—1 305 (1959).
6. Heidt L. J., Smith M. E., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2 476 (1948).
7. Grant D., J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 337 (1964).

## OXIDAREA AMINOACIZILOR CU CATIONI AI METALELOR RARE

(Rezumat)

Oxidarea aminoacizilor mai simpli, conținînd grupe amino, nu are loc cu cationi ai metalelor rare și anume Ce(IV), V(V) sau Os(VIII). S-a observat că aminoacizii care conțin un grup sulfhidril alături de o grupare amino sînt oxidați de cationii acestor metale rare. În vederea unui astfel de studiu s-au oxidat doi aminoacizi înrudiți — metionina și cisteina — cu cationii a două metale rare, Ce(IV) și V(V). Toate cele patru reacții indică o comportare cinetică similară și anume, ordinul I în ion metalic, în amino acid și în concentrația protonului cu excepția reacției cisteinei cu Ce(IV) unde se obține o dependență inversă. În cazul metioninei stoichiometria este o moleculă de metionină la un mol de oxidant, în timp ce în cazul cisteinei este 1 : 2. Produsul de reacție în cazul metioninei este sulfoxidul respectiv, în timp ce cisteina se oxidează la acid cisteic.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 541.135.2 : 547.431.4

# THERMAL DEGRADATION OF SOME POLYELECTROLYTES OF VINYL- AND VINYLIDEN-TYPES

BY

NATALIA HURDUC and CAMELIA BELDIE

## 1. Introduction

Thermogravimetric analysis is finding of increasing utility in investigations of the pyrolysis and combustion behaviour of polymers and polyelectrolytes particularly [1].

The most of thermogravimetric studies published in the literature dealt especially with the anhydrization process of the carboxylic polyelectrolytes [2], [3].

The present paper deals with the thermal degradation study of poly(acrylic) (PAA) and poly(methacrylic)acids (PMA) in dynamical conditions of temperature, following at the same time the influence of the molecular weight on the thermal decomposition.

## 2. Results and Discussion

Three samples of poly(acrylic) acid, with different molecular weights ($PAA_1 : \overline{M}_w = 150{,}000$ ; $PAA_2 : \overline{M}_w = 300{,}000$ ; $PAA_3 : \overline{M}_w = 450{,}000$) and two samples of poly(methacrylic)acid ($PMA_1 : \overline{M}_w = 150{,}000$ ; $PMA_2 : \overline{M}_w = 300{,}000$) were prepared by solution polymerization technique of the monomers [4]. Average molecular weight was determined by viscosimetrical method.

The recorded thermograms in air at 12°/min heating rate show an entire degradation up to 600°C of the poly(acrylic)acid by exothermic and endothermic processes, which accompany their degradation (Fig. 1).

Temperature ranges and percentage weight loss for the studied samples are given in Table 1.

It would seem that thermal degradation is influenced by the molecular weight of the polyelectrolyte. It was found differences concerning both ranges and process-number corresponding to the same temperature range.

In order to elucidate this aspect, the activation energy was computed by the Freeman-Carroll's method (Table 2).

Table 1

*Temperature Ranges of the Pyrolytic Processes and the Percentage Weight Losses for Poly(acrylic) Acid Samples*

| $\overline{M}_w$ | | *I* | | *II* | | *III* | | *IV* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150,000 | °C | 25...90 | 90...145 | 145...250 | 250...320 | 325...455 | | 455...590 |
| | % | 3.9 | 2.6 | 8.4 | 17.4 | 47.1 | | 20.6 |
| 300,000 | °C | 30 ...115 | 115...150 | 158...325 | | 325...405 | 405...465 | 465...590 |
| | % | 3 | 2.4 | 25.2 | | 29.5 | 19.3 | 20.7 |
| 450,000 | °C | 50...110 | 110...150 | 155...250 | 250...325 | 325...435 | | 435...590 |
| | % | 5 | 1.9 | 6.3 | 17.6 | 43 | | 26.2 |

It must mention, that the activation energies for all processes could not be calculated, because the experimental measurements were not enough for computation.

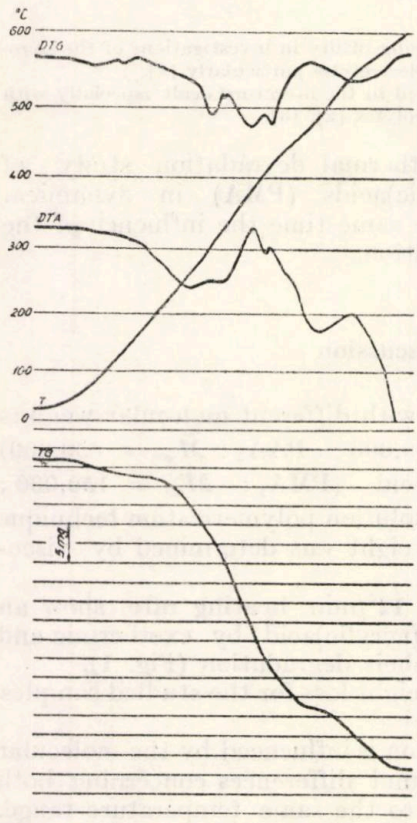



Fig. 1. — Thermogram of poly(acrylic) acid ($\overline{M}_w$ = 300,000 ; d$T$/d$t$ = 12°/min.).

The kinetic data would suggest the existence of several superposed processes for the samples one and two in third step of degradation when large values for the activation energy were obtained (110 and 101 Kcal/mol).

IR-spectral analysis of the residual products at different pyrolytic degrees, would suggest the elimination of severa chemical microcompounds as : $H_2O$, CO and $CO_2$ during the endothermic processes, as it resulted from Fig. 2, which shows IR-spectra of poly(acrylic)acid $PAA_1$ and its residual product obtained at 320°C.

Table 2

*Activation Energies Corresponding to the Thermal Degradation Processes of the Poly(acrylic) Acid Depending upon the Average Molecular Weight ($\overline{M}_w$)*

| $\overline{M}_w$ | $E_a$ Kcal/mol | | | |
|---|---|---|---|---|
| | *II* | | *III* | *IV* |
| 150,000 | 18 | — | 110 | 41 |
| 300,000 | 14 | 54 | 39.5 | 43 |
| 450,000 | 15 | 24 | 101 | 44 |

From the IR-spectrum and TGA data it seems that the thermal degradation beggins with the elimination of the adsorbed water, i.e. the polyelectrolyte dehydration takes place firstly. Then, it follows the elimination of the water resulted as from the carboxylic interactions of the intra- or intermolecular reactions, obtaining anhydride groups.

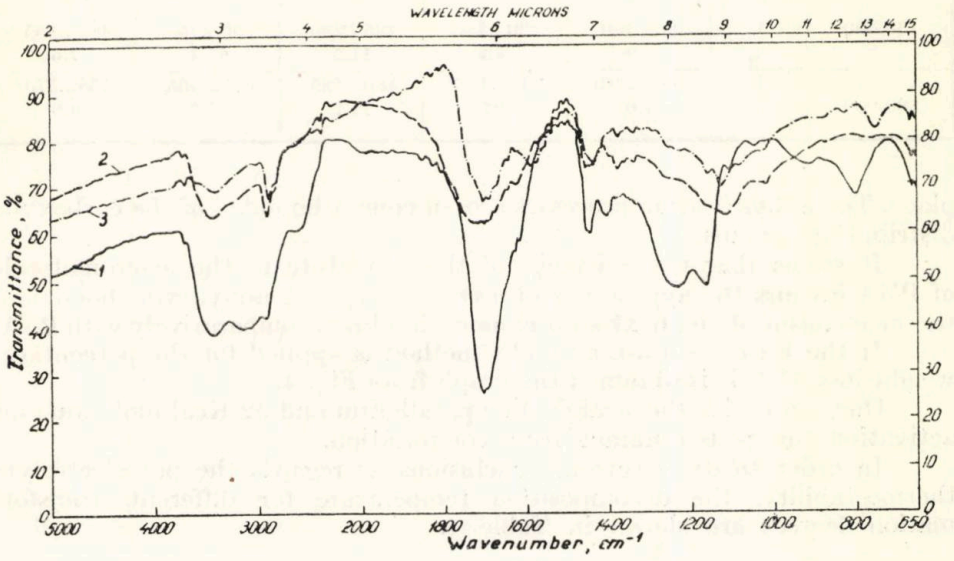



Fig. 2. —IR spectra of poly(acrylic)acid ($\overline{M}_w$ = 150,000) and of its residual product obtained at 320°C.

If the temperature is still increased on, the macromolecular chain scission will take place, evolving CO and $CO_2$.

It seems that the anhydride bond types which take place, decide the thermal degradation mechanism for the step. This assumption results from the kinetic data.

Similar study was done upon two samples of poly(methacrylic)acid with different average molecular weights.

The thermograms were recorded at the same conditions and they showed a range within the degradation processes took place by endo- and exothermic reactions. There is a similarity between poly(acrylic) and poly (methacrylic)acid from this viewpoint (Fig. 3).

The temperature ranges of the pyrolytic processes and the percentage weight loss for poly(methacrylic)acid samples are given in Table 3.

Concerning the temperature range within the processes take place there is a small variation of the limits and percentage weight losses particularly in the endothermic process step when the anhidrysation processes take

**Table 3**

*Temperature Ranges of the Pyrolytic Processes and the Percentage Weight Losses for Poly(methacrylic)Acid*

| $\overline{M}_w$ | | *1* | *2* | *3* | *4* | *5* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 150,000 | °C | 35...120 | 120...185 | 185...290 | 330...468 | 465...565 |
| | % | 6.9 | 6.3 | 11.5 | 67.7 | 7.6 |
| 300,000 | °C | 40 ...110 | 110...180 | 180...285 | 315...465 | 455...570 |
| | % | 4.6 | 2.7 | 11.2 | 67.7 | 8.6 |

place. The anhydrisation processes are, of course, bounded of the carboxylic distribution groups.

It seems that the existence of the substitute in the macromolecule of PMA favours the appearence of a certain type of anhydryde bond, and the mechanism of the next step is more simplified comparatively with PAA.

If the F r e e m a n-C a r o l l's method is applied for the percentage. weight loss 67.7, it is obtained the graph from Fig. 4.

One can notice the straight line parallelism and 52 Kcal/mol value for activation energy is obtained from computation.

In order to draw several conclusions as regards the polyelectrolyte thermostability, the decomposition temperature for different transformation degrees are shown in Table 4.

**Table 4**

*Decomposition Temperatures and Transformation Degrees of Poly(acrylic) and Poly(methacrylic)Acid* (the pyrolyse was done in air atmosphere)

| Polymer | Transformation degree | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
| $PAA_1$ | 480 | 540 | 590 | 620 | 650 |
| $PAA_2$ | 500 | 560 | 600 | 625 | 655 |
| $PAA_3$ | 505 | 565 | 600 | 625 | 650 |
| $PMA_1$ | 430 | 510 | 635 | 625 | 675 |
| $PMA_2$ | 440 | 520 | 640 | 675 | 690 |

One can remark that the poly(methacrylic)acid beginns to lose weight at much lower temperature than poly(acrylic)acid. That might be explained by the existence of methyl group in the structural unity, which determines breaking-up of the macromolecular polyelectrolyte structure, i.e. the increasing of its adsorbtion. This assumption is proved by the TGA data given in Tables 1 and 2.

At the same time, the polyelectrolyte molecular weight influences upon their thermostability particularly at the beginning of the pyrolyse process.

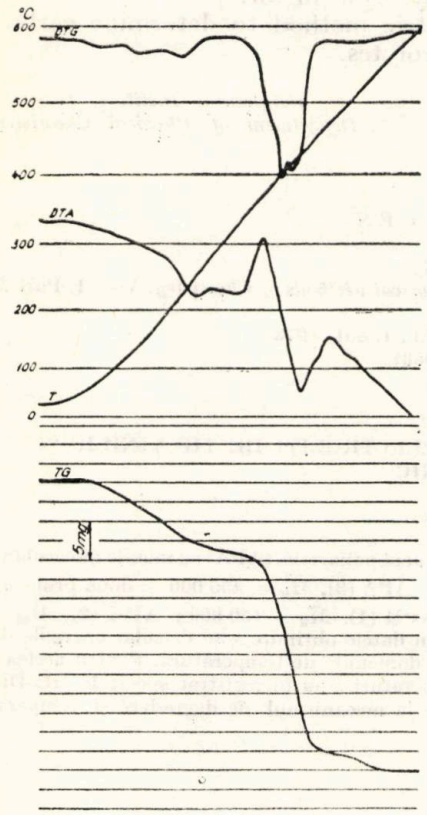



Fig. 3. — Thermogram of poly(methacrylic)acid ($\overline{M}_w$ = 150,000; $dT/dt$ = = 12°/min.).

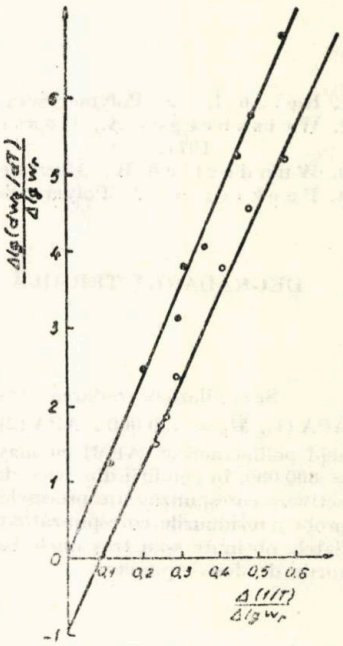



Fig. 4. — Graph type Freeman-Caroll for poly(methacrylic) acid, in the fourth degradation step for the heating rate of 12°/min (o — $\overline{M}_w$ = 150,000; • — $\overline{M}_w$ = = 300,000).

## 3. Conclusion

From the experimental data shown above, one can remark that the degradation mechanism of poly(acrylic) and poly(methacrylic)acids develop with the micromolecule evolving in the initial step, followed by a thermal oxydative degradation.

The degradation mechanism is influenced by the carboxyl group distribution and the interaction type during the anhydrisation process, which depends of supermolecular factors.

The activation energy values for different steps of the polyelectrolyte decomposition are of the order of the tens of Kcal/mol.

It was established the decomposition temperature and its transformation degrees for the polyelectrolyte pyrolyse in air.

It could be applied thermogravimetric method to determine carboxylic groups in the carboxylic polyelectrolytes.

*Received, August 6, 1975*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Physical Chemistry*

## REFERENCES

1. Reich L., J. Polymer Sci., Pt. D, 1, 74 (1967).
2. Weissberger A., Rossiter B. W., *Physical Methods of Chemistry*. Vol. 1, Part 5, 1971.
3. Wunderlich B., *Macromolecular Physics*. Vol. 1, 401, 1973.
4. Packter A., J. Polymer Sci., A, 1, 3 021 (1963).

## DEGRADAREA TERMICĂ A UNOR POLIELECTROLIȚI DE TIP VINILIC ȘI VINILIDENIC

(Rezumat)

Se studiază degradarea termică a trei probe de acid poliacrilic (APA) cu masele moleculare APA (1), $\overline{M}_w = 150\,000$ ; APA (2), $\overline{M}_w = 300\,000$ ; APA (3), $\overline{M}_w = 450\,000$ și două probe de acid polimetacrilic (APM) cu masele moleculare : APM (1), $\overline{M}_w = 150\,000$ ; APM (2), $\overline{M}_w = 300\,000$, în condiții dinamice de temperatură. Din datele obținute s-au calculat energiile de activare corespunzătoare proceselor de degradare și domeniile de temperatură. Pentru aceleași probe și reziduurile corespunzătoare la diferite temperaturi s-au întregistrat spectrele IR. Din datele obținute s-au tras unele concluzii referitoare la mecanismul de degradare și temperaturile de descompunere.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2, 1977
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 678.769 : 621.1.016.7 : 532.5

# COMPORTAREA TERMODINAMICĂ ȘI HIDRODINAMICĂ A SOLUȚIILOR DE POLIETILENOXID ȘI POLIPROPILENOXID ÎN BENZEN

DE

SE Î HOA și N. AELENEI

## 1. Introducere

Studii cu privire la comportamentul hidrodinamic al derivaților oxazolidinici ai polietilenoxidului și polipropilenoxidului practic nu sînt întîlnite în literatura de specialitate. Prezența unei grupări oxazolidinice la unul din capetele lanțurilor de polietilenoxid și polipropilenoxid cu grad mic de polimerizare poate produce importante modificări ale comportării hidrodinamice și termodinamice a polimerilor în soluție în comparație cu lanțurile de polietilenglicol și polipropilenglicol. Una din aceste modificări este reflectată de valoarea exponentului $a$ din ecuația Mark-Houwink-Sakurada (M.H.S.):

$$[\eta] = KM^a.$$

Rossi ș.a. [1], [2] au arătat că pentru polimeri liniari în solvenți buni exponentul $a$ tinde către valoarea 0,5 (caracteristică polimerilor liniari în solvenți teta) atunci cînd masa molară are valori suficient de mici. Valoarea masei molare pentru care $a = 0{,}5$ depinde de natura sistemului polimer–solvent și în general scade cu creșterea calității solventului variind de la cîteva mii la cîteva zeci de mii. Pentru polietilenoxid în diverși solvenți, Rossi și Cuniberti [1] au găsit valabilă ecuația

$$[\eta] = K_{0\eta} M^{0.5},$$

pînă la mase molare variind între 320 și 1 800, funcție de solvent. Aceeași valoare exponentului $a$ a fost găsită de Sadron și Rempp [3] în cazul polietilenoxidului în benzen la 25°C, pentru un domeniu de mase molare cuprins între 200 și 8 000 și în alți solvenți pentru mase molare pînă la 1 500. Pentru polipropilenoxid cu grad mic de polimerizare nu s-au găsit citate valori ale coeficienților ecuației M.H.S.

În lucrarea de față se urmărește stabilirea influenței grupării oxazolidinice grefată la unul din capetele lanțurilor polietilenoxidice și polipropilenoxidice asupra coeficientului $a$ din ecuația M.H.S., pentru soluții benzenice la 25°C, stabilirea legăturii între limita numărului de viscozitate și gradul de polimerizare precum și variația celui de al doilea coeficient virial osmotic cu masa molară.

## 2. Determinări experimentale și rezultate

S-a determinat masa molară medie numerică, al doilea coeficient virial osmotic și limita numărului de viscozitate pentru cinci probe de polietilenoxid cu grupă terminală oxazolidinică (probele *1* ... *5*) și patru

probe de polipropilenoxid cu aceeași grupare terminală (probele *9* ... *12*). Pentru determinarea masei molare și a celui de al doilea coeficient virial s-a utilizat un osmometru în fază de vapori de tip K n a u e r. Deoarece în unii solvenți produșii studiați pot forma agregate moleculare, s-au efectuat teste preliminare în trei solvenți : benzen la 46°C, tetraclorură de carbon la 45°C și dimetilformamidă la 110°C. Analiza comparativă a datelor și reproductibilitatea determinărilor indică benzenul drept cel mai adecvat solvent pentru osmometria derivaților studiați. S-a lucrat în benzen (reactiv p.a., fără purificare suplimentară) la 46°C. Interpretarea datelor osmotice s-a făcut cu relația propusă de K a m i d e ș.a. [4] :

$$(1) \qquad T - T_0 = K_s\left(\frac{c}{\overline{M}_n} + A_{2,v}\,c^2 + A_{3,v}c^3 + \ldots\right),$$

unde : $T - T_0$ reprezintă diferența dintre temperatura picăturii de soluție și temperatura picăturii de solvent, $K_s$ — o constantă de calibrare a aparatului, $c$ — concentrația polimerului, exprimată în g/cm³ soluție, $\overline{M}_n$ — masa molară medie numerică a polimerului dizolvat iar $A_{2,v}$, $A_{3,v}$ ... — coeficienții viriali osmotici ; indicele $v$, atașat acestor coeficienți, marchează faptul că în general aceștia sînt diferiți de coeficienții viriali obținuți în osmometria cu membrană.

Deoarece la aparatul utilizat nu se citește direct diferența de temperatură ci indicațiile $\varphi$ ale unui instrument de măsură, pentru calcule ecuația (1) s-a retranscris sub forma :

$$(2) \qquad \frac{\varphi}{c} = \frac{K'_s}{\overline{M}_n} + A_{2,v}c + A_{3,v}c^2 + \ldots$$

Constanta de calibrare $K'_s$ s-a determinat grafic dintr-o curbă de calibrare $(\varphi/c) - c$ folosind ca etalon benzil iar ca solvent benzenul la temperatura de 46°C. Pentru fiecare probă de polimer s-au efectuat determinări la 4 ... 6 soluții și, folosind ecuația (2), s-au calculat pe cale grafică masa molară și al doilea coeficient virial. Valorile masei molare medii numerice ($\overline{M}_n$) astfel obținute sînt prezentate în tabelul 1, redate comparativ cu masele molare determinate din analiza vitezei de polimerizare ($\overline{M}_{np}$).

**Tabelul 1**

| Proba | $\overline{M}_{np}$ g/mol | $\overline{M}_n$ g/mol | $[\eta]$ dl/g | $k'$ |
|---|---|---|---|---|
| *1* | 427 | 443 | 0,0240 | 1,683 |
| *2* | 625 | 682 | 0,0368 | 0,539 |
| *3* | 1 021 | 1 041 | 0,0508 | 0,465 |
| *4* | 1 241 | 1 232 | 0,0604 | 0,453 |
| *5* | 2 121 | 1610 | 0,0759 | 0,248 |
| *9* | 431 | 450 | 0,0240 | 0,847 |
| *10* | 721 | 678 | 0,0307 | 0,437 |
| *11* | 1 200 | 1 057 | 0,0421 | 0,316 |
| *12* | 1 765 | 1 295 | 0,0498 | 0,267 |

Măsurătorile de viscozitate s-au efectuat în benzen la 25° ± 0,02°C, utilizîndu-se un viscozimetru de diluție cu nivel suspendat pentru care corecțiile de energie cinetică au fost neglijabile. Limita numărului de viscozitate, $[\eta]$, s-a obținut prin dublă extrapolare grafică conform ecuațiilor lui Huggins [5]:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \ldots \tag{3}$$

și Mead și Fuoss [6]:

$$\frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c} = [\eta] + (k' - 0{,}5)\,[\eta]^2 c + \ldots \tag{4}$$

În funcție de masa molară a probei, concentrația maximă a soluției a fost cuprinsă între 4 și 8 g/dl iar diluția maximă nu a fost coborîtă sub 0,7 g/dl, la concentrații sub această valoare erorile de măsură fiind deosebit de mari. În domeniul de concentrații utilizat, reprezentările grafice ale raportului $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ funcție de $c$ precum și ale raportului $(1/c)\ln(\eta/\eta_0)$ funcție de $c$ au condus întotdeauna la drepte avînd aceeași limită la $c = 0$ și anume $[\eta]$. În fig. 1 și 2 sînt prezentate curbele Huggins (ec. (3)) pentru

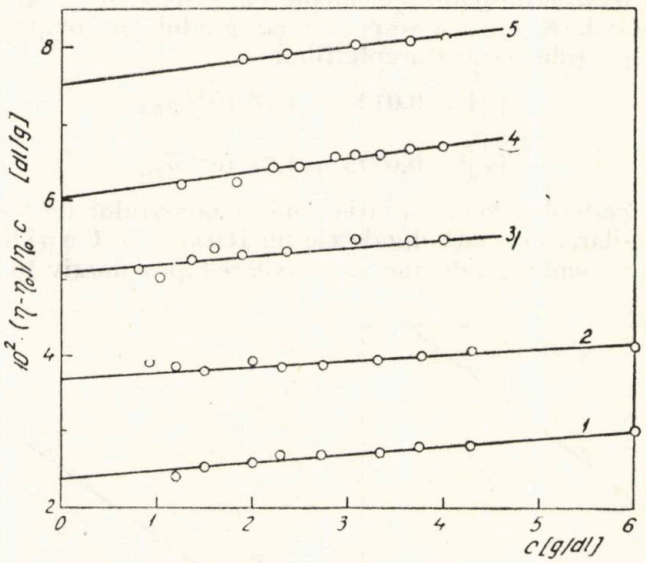



Fig. 1. — Curbele Huggins (ec. (3)) pentru oxazolidin-polietilenoxid în benzen la 25°C.

cele două serii de polimeri. Valorile numărului de viscozitate limită și ale constantei Huggins ($k'$) sînt înscrise în tabelul 1. Constantele Huggins reprezintă media aritmetică a valorilor obținute cu ecuațiile (3) și (4); diferența dintre acestea nu a depășit în nici un caz 5%.

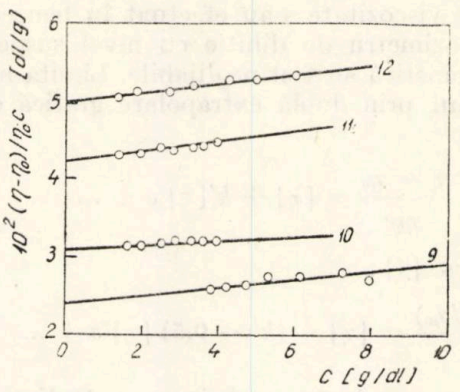



Fig. 2. — Curbele Huggins pentru oxazolidin-polipropilenoxid în benzen la 25°C.

## 3. Discuții

S-a analizat variația limitei numărului de viscozitate cu gradul de polimerizare al probelor studiate. Atît pentru oxazolidin-polietilenoxid cît și pentru oxazolidin-polipropilenoxid s-a găsit că $[\eta]$ variază liniar cu gradul de etoxilare, $\bar{n}_{EO}$, și respectiv cu gradul de oxipropilare, $\bar{n}_{PO}$, (fig. 3 și 4), ecuațiile acestor drepte fiind :

(5) $$[\eta] = 0{,}0120 + 1{,}93.10^{-3}\,\bar{n}_{EO},$$

respectiv

(6) $$[\eta] = 0{,}0145 + 1{,}78.10^{-3}\,\bar{n}_{PO}.$$

Pentru polietilenglicol variația limitei numărului de viscozitate, cu gradul de etoxilare, evaluată din datele lui Rossi și Cuniberti [1], nu este liniară decît pentru grade mici de etoxilare (aproximativ 10 la), etoxilări

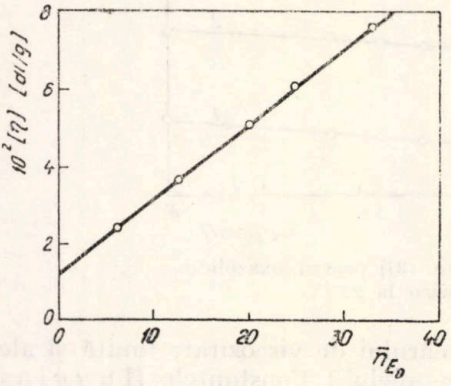



Fig. 3. — Variația numărului de viscozitate limită cu gradul de etoxilare (probele *1* ... *5*).

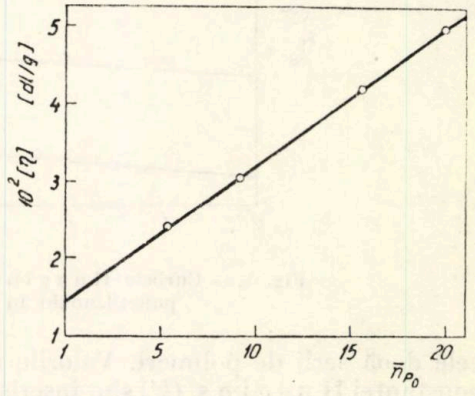



Fig. 4. — Variația numărului de viscozitate limită cu gradul de oxipropilare (probele *9* ... *12*).

mai mari constatîndu-se o scădere a lui $[\eta]$ față de creșterea liniară. Această comportare diferită se poate atribui interacțiunii diferite între grupele terminale și solvent. Interacțiunea mai puternică cu solventul și dimensiunile mai mari ale grupei oxazolidinice fac ca ghemurile macromoleculare să fie mai umflate în soluție decît cele de polietilenglicol la care grupa terminală (OH) nu compensează suficient forțele intramoleculare, compensație cu atît mai mică cu cît dimensiunile moleculei sînt mai mari.

Influența grupei finale asupra comportării hidrodinamice se poate evidenția și prin analiza valorilor constantei H u g g i n s ($k'$). După cum ilustrează datele din tabelul 1, la grade de polimerizare mici, la care influența grupei terminale se poate manifesta puternic, constanta H u g g i n s are valori anormal de mari, dar aprecieri cantitative în această privință nu se pot obține datorită faptului că pînă în prezent nu a fost elucidată semnificația fizică a acestei constante.

Mai relevantă este compararea relațiilor $[\eta] - M$ pentru derivații oxazolidinici și polietilenglicoli. Astfel, din diagramele liniare $\lg[\eta] - \lg\overline{M}_n$, pentru cele două serii de derivați, se obțin coeficienții ecuației M.H.S. în benzen la 25°C :

$$[\eta] = 1{,}23.10^{-4}\ \overline{M}_n^{0{,}87} \tag{7}$$

pentru oxazolidin-poliotilenoxid și

$$[\eta] = 2{,}87.10^{-4}\ \overline{M}_n^{0{,}72} \tag{8}$$

pentru oxazolidin-polipropilenoxid. Diferența importantă între valoarea exponentului din aceste ecuații și valoarea 0,5 obținută de alți autori pentru polietilenglicoli pare să indice influența mare a grupei terminale în cazul maselor molare mici. Într-adevăr, valorile mari ale exponentului, în același solvent și la aceeași temperatură, indică faptul că moleculele derivaților oxazolidinici sînt mult mai umflate decît cele de polietilenglicoli cu masă molară similară. Mai mult, prezența grupelor metil în lanțul oxazolidin-polipropilenoxidului micșorează efectul grupării terminale, fapt marcat prin valoarea mai mică a exponentului $a$.

Valorile obținute pentru cel de al doilea coeficient virial osmotic, $A_{2,v}$, pentru oxazolidin-polietilenoxid în benzen la 46°C, sînt foarte mari și negative. În plus, contrar teoriilor soluțiilor de polimeri, $A_{2,v}$ crește cu creșterea masei molare (fig. 5). Valori negative și crescătoare cu masa molară au fost obținute și de către M u e h [7] pentru polietilenglicol

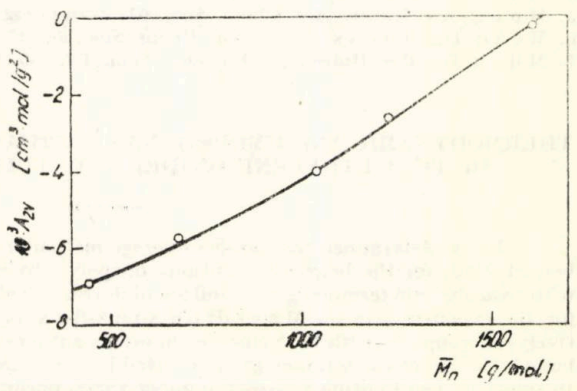



Fig. 5. — Variația celui de al doilea coeficient virial osmotic cu masa molară, pentru oxazolidin-poletilenoxid în benzen la 46°C.

în benzen şi dicloretan. Explicaţia unei astfel de comportări nu se poate da pe baza teoriilor prezente.

## 4. Concluzii

S-a studiat comportarea termodinamică şi hidrodinamică a unor derivaţi oxazolidinici ai polietilenoxidului şi polipropilenoxidului cu grad de polimerizare redus în soluţie. Se analizează modificările pe care le aduce gruparea terminală în comportarea hidrodinamică a lanţurilor polimere scurte comparativ cu comportarea poliglicolilor în soluţie. Rezultatele studiului se pot concretiza în următoarele concluzii :

1. Între limita numărului de viscozitate şi gradul de polimerizare există relaţii liniare pe întreg domeniul de mase molare analizat.

2. Exponentul *a* din ecuaţia Mark-Houwink-Sakurada, pentru derivaţii oxazolidinici în benzen la 25°C, are valori mai mari decît pentru poliglicolii corespunzători, fapt care arată că în cazul lanţurilor macromoleculare relativ scurte gruparea terminală poate modifica sensibil comportarea hidrodinamică a soluţiilor.

3. Valorile negative, mari şi crescătoare, cu masa molară, obţinute pentru cel de al doilea coeficient osmotic, nu se pot explica satisfăcător pe baza teoriilor termodinamice ale soluţiilor.

*Primită la 25 decembrie 1975*

*Universitatea „Kim Ir Sen",*
*Phenian, R.P.D. Coreeană*
*şi*
*Institutul politehnic, Iaşi,*
*Catedra de chimie fizică*

## BIBLIOGRAFIE

1. Rossi C., Cuniberti C., J. Polymer Sci. (Polymer Letters), **2**, 681 (1964).
2. Rossi C., Bianchi E., Conio C., Chimica e Industria, **45**, 1948 (1963).
3. Sadron C., Rempp P., J. Polymer Sci., **42**, 195 (1960).
4. Kamide K., Sugamiya K., Nakayama C., Makromol. Chem., *132*, 75 (1970).
5. Huggins M., J. Am. Chem. Soc., **64**, 2716 (1942).
6. Mead D., Fuoss R., J. Am. Chem. Soc., **64**, 277 (1942).
7. Mueh G., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **68**, 445 (1964).

## THERMODYNAMIC AND HYDRODYNAMIC BEHAVIOUR OF BENZENIC SOLUTIONS OF POLY(ETHYLENE OXIDE) AND POLY(PROPYLENE OXIDE)

### (Summary)

It was determined the number average molecular weight and the limiting viscosity number, at 25°C, for the benzenic solutions of poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide) with oxazolydinic terminal group and small degree of polymerization. The great values obtained for the exponent *a* in the Mark-Houwink-Sakurada equation (0.87 and 0.72 respectively) as compared with the values of the others authors in polyethylene glycols cases indicates a large influence of the terminal group exerted in the hydrodynamic behaviour of the short chains in solution. The limiting viscosity number varies linearly with the polymerization degree. The second osmotic virial coefficient of the poly(ethylene oxide) derivatives has great negative values and increases with the molar weight augmentation.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 66.047.3

# A GENERAL MODEL FOR DRYING OF MATERIALS

BY

RADU Z. TUDOSE and GH. CRISTIAN

## 1. Introduction

The experimental studies concerning the drying kinetics of the material layers have evidenced the existence of three behaviour types : materials showing a period of a constant drying rate and one or two periods with decreasing rate and materials with a continuously decreasing drying rate. In spite of the efforts made up to now the mechanism of these behaviours has not been fully elucidated.

T o e i and H a y a s h i [1] suggested for the second period — that of rate decreasing — a physical model consisting of an external dry zone and an internal humide one, the evaporation taking place at the interface between the two zones. For drying of the capillary porous materials [2], [3] a three-zone model has been proposed, the evaporation zone being located between the dry and the humide ones. The vapours formed with the evaporation zone diffuse outwards-through the dry zone.

The mechanism of grains drying in a rotating drier [4] has been explained by means of a model according to which the evaporation takes place on a surface between a dry zone and a humide one.

The authors of the present paper designed and tested three analogous models [5] ... [9], consisting of either a single capillary or two capillaries of different diameters and lengths by means of which the drying rate curves characteristic of the three behaviour types were reproduced. The three models are characterized by either instantaneous or null moisture migration rate. The theoretical correlations derived, based on these models, showed only a partial agreement with the experimental data. In certain cases the disagreement was due to the fact that the moisture migration rate through the material layers is not instantaneous.

## 2. Model Description

In the present paper a general physical model is proposed by means of which the drying mechanism might be explained of the unporous material layers having the surface bathed by the moisture eliminator. For the drying mechanism the moisture migration in the liquid state is essential. Thus a thickness of the moisture migration zone, $\delta_m$, is defined which corresponds to the humidity variation range from the initial till the equilibrium values. The mechanism of the three behaviour types may be explained in terms of the ratio values between the thickness of the moisture migration zone, $\delta_m$, and that of the material layer, $L$.

For $0 < \delta_m / L < 1$ it results that the general model is one with a limited zone of moisture migration. According to this model the drying proceeds in three stages (Fig. 1.)

In the first stage, that of migration zone formation (Fig. 1 *a*), evaporation takes place on the layer surface, the moisture migrating toward the surface due to the humidity gradient. An internal humide zone and an external migration one exist in the layer, the thickness of the latter increasing continuously. The process resistance is focussed in the gaseous boundary layer adjacent to the material surface. As long as the humidity of the material surface is larger than the equilibrium humidity, the evaporation takes place on the external surface, the drying rate remaining constant.

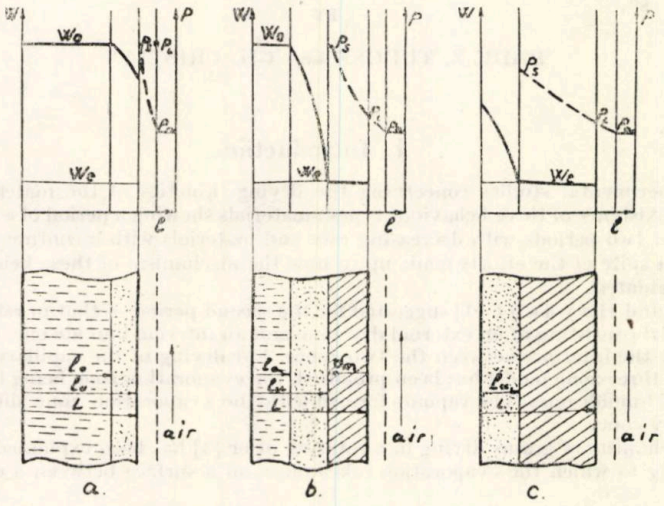



Fig. 1. — Drying mechanism according to the general model.

In the second stage, that of migration zone shifting, three zones exist within the layer (Fig. 1 *b*). At the end of the first stage the humidity on the material surface becomes equal to the equilibrium one and the evaporation surface shifts inside the layer, a dried zone remaining at exterior. The diffusion resistance of the vapours through the dried zone adds to the resistance of the external boundary layer which results in drying rate decreasing.

In the third stage, that of migration zone disappearance, two zones exist within the layer, namely the internal migration zone and the external dried zone (Fig. 1 *c*), the evaporation process taking place at the interface between them. The moisture migration rate in liquid state strongly diminishes as a result of the humide zone disappearance which cause the fast increasing of the dried zone thickness and consequently of the diffusion resistance as well as the significant decreasing of the drying rate.

The curve shapes for period of drying rate decreasing also depends on the moisture migration coefficient in liquid state, whose value varies exponentially with humidity.

The model with a complete moisture migration zone is obtained as a particular case of the general model for $\delta_m/L = 1$ (Fig. 2).

The drying takes place in two stages. Since in the first stage, that of the migration zone formation, the evaporation proceeds on the external surface, the drying rate is constant. When the layer surface attains the equilibrium humidity the stage of migration zone dissappearance begins. The process is controlled by the vapour diffusion rates through the dry zone. The drying rate decreases continuously.

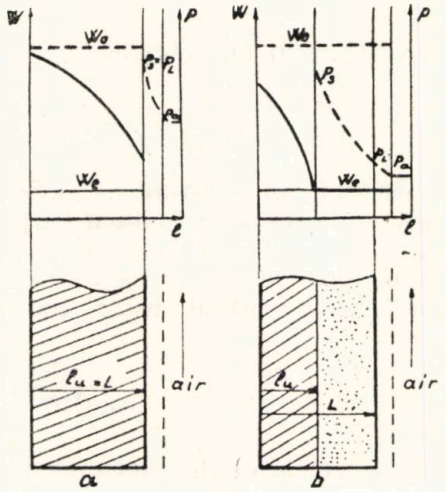



Fig. 2. — The drying mechanism according to the model with complete moisture migration zone.

The model without moisture migration, the second particular case of the general model, corresponds to $\delta_m/L = 0$. According to this model the drying takes place in a single stage at a continuously decreasing rate. It was discussed in a previous paper [5].

## 3. Theory

### 3.1. The Stage of Migration Zone Formation

Since the humidity of the material surface is larger in this stage than the equilibrium one, the drying rate remains constant and the rate of moisture migration from inside toward the material surface is high enough and assures the surface feeding with humidity. For this period the drying rate is calculated by means of the equation [6]:

$$U = U_M = \frac{k_g}{RT}(p_v - p_a). \tag{1}$$

The moisture distribution within the migration zone is given by the differential equation of the diffusion which, for this case, may be written as:

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = D_1 \frac{\partial^2 w}{\partial l^2}. \tag{2}$$

The humidity change in time within the migration zone is given by the relation :

$$-\frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{U}{(L - l_0)\rho}. \tag{3}$$

From relationships (1) ... (3) one obtains :

$$\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}l^2} = -\frac{U_M}{D_1(L-l_0)\,\rho}. \tag{4}$$

In Eq. (4) the coefficient of moisture migration in liquid state is involved which depends on the moisture content [10] ... [13]. In most cases an exponential relationship was found between the moisture migration coefficient and the humidity content. Eq. (4) can be integrated by considering the migration coefficient constant using the following boundary conditions :

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}l} = 0 \text{ at } l = l_0 ; \quad w = w_i \text{ at } l = L. \tag{5}$$

By integrating the equation of the moisture distribution it results:

$$w = w_0 - \frac{U_M}{2D_1\rho(L - l_0)}(l^2 - l_0^2) + \frac{U_M l_0^2}{D_1\rho(L - l_0)}(l - l_0). \tag{6}$$

To determine the drying time in the first stage one starts from Eq. (3) which integrated and combined with Eq. (6) leads to the relationship :

$$\tau_1 = \frac{L - l}{D_1}\left[\frac{1}{2}(L + l) - l_0\right]. \tag{7}$$

For the overall drying time one obtains :

$$\tau_{1t} = \frac{(L - l_0)^2}{2D_1}. \tag{8}$$

### 3.2. Stage of Moisture Migration Zone Shifting

In the second stage three zones are to be found within the material : an external dried zone, a zone of humidity migration and a zone with initial moisture. The drying rate in the second stage may be determined starting from the F i c k's diffusion equation, for vapours through the dry zone :

$$U = \frac{\mathrm{d}G}{A\,\mathrm{d}\tau} = -\frac{D_v}{RT} \cdot \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}l}. \tag{9}$$

The partial pressure gradient of the water vapours is obtained starting from the equation of distribution for water vapour partial pressures through the dry zone of the material :

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = D_v \frac{\partial^2 p}{\partial l^2}. \tag{10}$$

By assuming the steady state and the constant vapour diffusion coefficient through the dry zone, Eq. (10) can be integrated using the following boundary conditions for the upper part of the material, respectively for the air film at surface and the interface between dry and migration zones :

$$-D_v \frac{dp}{dl} = k_g(p - p_a) \text{ at } l = L\,;\ p = p_v \text{ at } l = l_u. \tag{11}$$

After integration one may obtain for the distribution of water vapour partial pressures through the dry zone, the expression :

$$p = p_v - \frac{k_g(p_v - p_a)}{D_v + k_g(L - l_u)}(l - l_u). \tag{12}$$

By substituting in Eq. (9) the expression for pressure gradient resulting from (12), the drying rate equation is obtained :

$$U = \frac{U_M}{1 + K_{Sh}(1 - l_u/L)}, \tag{13}$$

where $K_{Sh}$ denotes the S h e r w o o d comparator as it compares the resistance to the water vapour diffusion through external boundary film to that through the dry zone of the material.

The moisture distribution within the migration zone is given by Eq. (2) while the variation of the material humidity in the same zone given by Eq. (3) in which $u$ denotes the drying rate in the second stage determined by means of Eq. (13).

From Eqs. (2), (3) and (13) one obtains :

$$\frac{d^2 w}{dl^2} = -\frac{U_M}{1 + \frac{k_g}{D_g}(L - l_u)} \cdot \frac{1}{D_1(l_u - l_0)\rho}. \tag{14}$$

Eq. (14) can be integrated by considering the moisture migration coefficient in liquid state to be constant, with the boundary conditions of the form :

$$w = w_e \text{ at } l = l_u\,; \quad w = w_0 \text{ at } l = l_0. \tag{15}$$

It is possible to obtain the equation of the moisture distribution within the moisture zone, by integrating Eq. (14) and determining the integration constants by means of boundary conditions :

$$(16) \qquad \frac{w_0 - w}{w_0 - w_e} = 1 + \frac{U_M(l - l_u)}{2\,D_1\rho(w_0 - w_e)\left[1 + \frac{k_g}{D_v}(L - l_u)\right]} \cdot \frac{l - l_0}{l_u - l_0}.$$

The drying time is obtained starting from Eq. (3) which integrated and combined with Eqs. (13) and (16) leads to :

$$(17) \qquad \tau_2 = \frac{(L - l_0)^2}{2D_1} - \frac{(l_u^2 - l_0^2)}{4D_1} + \frac{(w_0 - w_e)\rho}{U}(l_u - l_0).$$

The overall drying time in the second stage is obtained from Eq. (17) for $l_0 = 0$ :

$$\tau_{2t} = \frac{L^2}{2D_1} - \frac{l_u^2}{4D_1} + \frac{(w_0 - w_e)\rho}{U} l_u.$$

## 4. Stage of the Moisture Migration Zone Disappearance

In the third stage there are two zones within the material : an external dried zone and an internal zone of moisture migration. The drying zone in this stage continues to decrease due to the fact that the resistance to diffusion through dry zone increases continuously becoming the controlling process.

The distribution of the partial pressures of water vapours through the dry zone is given by Eq. (12). The drying rate in the third stage is calculated by means of Eq. (13).

The moisture distribution within the migration zone is given by Eq. (3) in which the expression for the humidity variation in time may be substituted by the relationship :

$$(19) \qquad -\frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{U}{\rho l_u}.$$

From Eqs. (3) and (19) it results :

$$(20) \qquad \frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}l^2} = -\frac{U}{D_1 \rho l_u}.$$

Eq. (20) can be integrated by considering the moisture migration coefficient constant and using the following boundary conditions :

$$(21) \qquad w = w_e \text{ at } l = l_u\,; \quad \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}l} = 0 \text{ at } l = 0.$$

By integrating Eq. (20), with the boundary conditions (21) and using also the equation for drying rate (13), the equation of moisture distribution within the migration zone is obtained :

$$(22) \qquad \frac{w - w_e}{w_0 - w_e} = \frac{1}{2l_u} \cdot \frac{U(l_u^2 - l^2)}{D_1\rho\,(w_0 - w_e)}.$$

The drying time in the third stage is obtained by integrating Eq. (19) and combining with Eq. (13). Integration and terms rearrangement lead to:

$$\tau_3 = \frac{L^2}{2D_1} + \frac{l_u^2}{4D_1} - \frac{l^2}{2D_1} + \frac{(w_0 - w_e)\rho}{U} l_u. \tag{23}$$

The overall drying time is obtained using the following relationship:

$$\tau_{3t} = \frac{L^2}{2D_1} + \frac{l_u^2}{4D_1} + \frac{(w_0 - w_e)\rho}{U} l_u. \tag{24}$$

The drying is considered finished when the moisture at the layer base becomes equal to the equilibrium humidity.

## 5. Experimental Test of the Model

To verify the theoretical results obtained the drying was studied experimentally of the styrene — divinylbenzene copolymer. The drying was accomplished by passing the moisture eliminator over the material layer surface. The experimental conditions were: temperature — 60°C, air rate — — 1,5 m/s. The obtained results are shown in Fig. 3. It can be seen that in the drying process of the copolymer grains three periods occur: a drying stage with constant rate and two stages with decreasing rates.

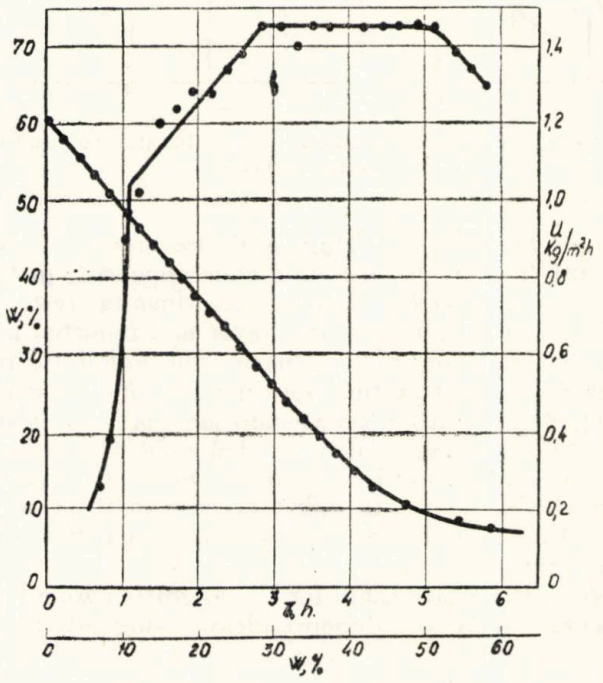



Fig. 3. — The drying kinetics for material layers of styrene—divinylbenzene copolymer grains.

It can be noticed that the drying rate decreases linearly in the first stage of rate decreasing while in the second stage the decreasing is more pronounced.

To compare the theoretical and the experimental results the drying rate was calculated in a dimensionless form.

In the stage of constant drying rate the concentration was calculated [1]. The mass transfer coefficient involved in the drying rate equation for the constant stage has been calculated by means of an equation based on experimental data and reported in a previous paper [6].

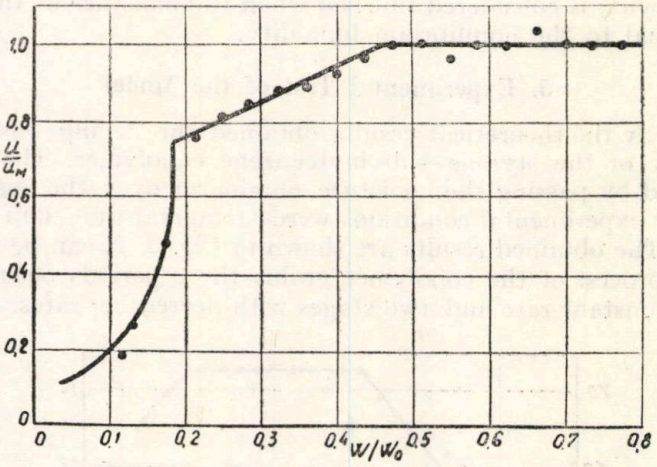



Fig. 4. — Correlation between the experimental data and the theoretical values.

The drying rate in the first stage of decreasing rate was calculated by means of Eq. (13). The lenght of humid zone appearing in the drying rate equation was calculated on the basis of experimental results obtained for moisture distribution through copolymer layer and reported in literature [9].

To calculate the drying rate in the second period of rate decreasing Eq. (13) was used. In this equation the thickness of the moisture migration zone is involved. Starting from the assumption that in this stage two zones are only within the material, namely a dried zone at exterior and a migration zone inside, and taking into account the fact that shifting of the migration zone within the graind might proceed in three ways, the equation derived by T o e i and coworkers [1] has been used to calculate the thickness of the migration zone.

Starting from the relationship for the migration zone [1] the following equation was obtained for the dimensionless drying rate :

$$\frac{U}{U_M} = \frac{1}{1 + K_{Sh}(1 - w/w_{cr2})}. \tag{25}$$

By using Eqs. (1), (13) and (25) the variation of the dimensionless drying rate was plotted in Fig. 4 as a function of material moisture referred to the initial moisture, in case of copolymer layers.

The full line in these figure depicts the theoretical values, the points representing the experimental results. A good agreement is noticed between the theoretical and experimental values.

**Notations**

$A$ — drying surface, [$m^2$],
$D_1$ — coefficient of moisture migration in liquid state, [$m^2/s$],
$D_v$ — effective diffusion coefficient of the vapours through the layer, [$m^2/s$],
$G$ — the amount of removed moisture, [Kg],
$k_g$ — mass transfer coefficient, [m/s],
$K_{Sh}$ — Sherwood comparator, [dimensionless],
$l$ — current length, [m],
$l_0$ — length of the zone with initial humidity, [m],
$l_u$ — length of the humide zone, [m],
$L$ — overall thickness of the layer, [m],
$p$ — partial pressure of water vapours, [$N/m^2$],
$p_v$ — partial pressure of water at evaporation surface, [$N/m^2$],
$p_a$ — partial pressure of water vapours in air, [$N/m^2$],
$R$ — gas constant, [J/mole degree],
$T$ — absolute temperature, [°K],
$U$ — drying rate, [$Kg/m^2\,h$],
$U_M$ — drying rate during constant period, [$Kg/m^2\,h$],
$w$ — moisture, [Kg/Kg],
$w_0$ — initial moisture, [Kg/Kg],
$w_e$ — equilibrium moisture, [Kg/Kg],
$w_i$ — moisture at the evaporation surface, [Kg/Kg],
$w_{cr}$ — critical moisture, [Kg/Kg],
$\rho$ — density, [$Kg/m^3$],
$\tau$ — drying time, [s],
$\delta_m$ — thickness of moisture migration zone, [m].

*Received, November 25, 1976*

*Polytechnic Institute, Jassy*
*Department of Organic and Macromolecular Chemistry*

## REFERENCES

1. Toei R., Hayashi M., Memoirs of the Fac. of Eng., Kyoto Univ., **25**, 457 (1963)
2. Hideguki S., Kogaku Kagaku, **28**, *7* (1964).
3. Toei R., Hayashi M., Memoirs of the Fac. of Eng., Kyoto Univ., **27**, 303 (1965).
4. Garside J., Lord L. W., Reagan R., Chem. Eng. Sci., **25**, *7* (1970).
5. Tudose R., Cristian Gh., Rev. de Chimie, **25**, *6* (1974).
6. Tudose R., Cristian Gh., Bul. Inst. polit. Iași, **XX (XXIV)**, *3—4*, s. II (1974).
7. Tudose R., Cristian Gh., Bul. Inst. polit. Iași, **XXII (XXVI)**, *1—2*, s. II (1976).
8. Tudose R., Cristian Gh., Bul. Inst. polit. Iași (in print).
9. Cristian Gh., Doctoral Thesis, Polyt. Inst., Jassy, 1976.
10. Meier E., Chem. Eng. Tech., **41**, *7* (1969).
11. Akbar M., Gorling P., Chem., Ing. Tech., **33**, *9* (1961).
12. Cristian Gh., Tudose R. Z., Rev. de Chimie, **27**, *10* (1976).
13. Meier E., Chem., Ing. Tech., **42**, *5* (1970).

## MODEL GENERAL PENTRU USCAREA MATERIALELOR

(Rezumat)

Se propune un model general al uscării materialelor neadsorbante pe baza căruia se poate explica mecanismul procesului.

Conform modelului general uscarea materialelor are loc pe o suprafață. În timpul uscării în material pot exista trei zone : zona cu umiditate inițială, zona de migrare a umidității și zona uscată.

Funcție de valoarea coeficientului de migrare a umidității în stare lichidă se întîlnesc materiale la care migrarea umidității are loc pe toată grosimea materialului sau numai pe o parte din grosimea lui. În primul caz uscarea materialelor are loc în două stadii iar în al doilea caz uscarea are loc în trei stadii : stadiul de formare, stadiul de deplasare și stadiul de dispariție a zonei de migrare.

Pentru fiecare stadiu s-au stabilit relații de calcul ale vitezei și timpului de uscare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 66.074.31 : 546.22

# STOICHIOMETRIA PROCESULUI DE USCARE A GAZELOR SULFUROASE

DE

I. BALASANIAN şi I. GRIGORIU

## 1. Introducere

Gazele sulfuroase care părăsesc secţia de purificare specială sînt practic lipsite de ceaţă şi de praf, dar conţin cantităţi variabile de vapori de apă, funcţie de temperatura de ieşire din filtrul electric umed.

Umiditatea din gaze prezintă o serie de inconveniente ca de exemplu : mărirea acţiunii corozive a $SO_2$ şi $SO_3$, scurtarea duratei de funcţionare a suflantelor, creşterea pierderilor datorită formării ceţii de acid sulfuric greu absorbabilă, intensificarea proceselor distructive a catalizatorului în urma condensării acidului la suprafaţa acestuia în perioadele de oprire a instalaţiei. Prezenţa vaporilor de apă este nedorită şi datorită faptului că limitează posibilitatea obţinerii unor soluţii concentrate de oleum [1] ... [3].

Pentru evitarea fenomenelor nedorite, regimul tehnologic al instalaţiilor de acid sulfuric de contact impune reducerea umidităţii la maximum 0,2 g/N $m^3$, îndepărtarea vaporilor de apă realizîndu-se prin spălarea gazelor cu acid sulfuric concentrat [2], [3].

Contactul dintre fazele reactante se realizează după modelul hidrodinamic al stratului cu umplutură, în regim adiabatic, folosind o densitate de stropire mare în vederea evitării scăderii concentraţiei şi creşterii temperaturii acidului sulfuric peste limitele impuse de regimul tehnologic [1] ... [3].

Luînd în consideraţie modelul de contact, regimul termic şi mărimile care se măsoară în mod curent în instalaţiile industriale, în prezenta lucrare se stabilesc relaţiile stoichiometrice de bilanţ de masă şi termic pentru procesul de uscare a gazelor sulfuroase şi se indică modul de utilizare al acestora în urmărirea funcţionării instalaţiei de uscare.

## 2. Definirea stoichiometrică a procesului

Absorbţia apei într-o soluţie de acid sulfuric constituie un proces fizic şi comportă procesul de transformare — dizolvare a vaporilor de apă [1], [2] :

(1) $$H_2O_{(g)} \rightleftarrows H_2O_{(l)}.$$

Alături de dizolvarea vaporilor de apă are loc ca proces secundar trecerea bioxidului de sulf din faza gazoasă în faza lichidă. Acest proces implică ca procese de transformare dizolvarea bioxidului de sulf şi reacţia de formare a acidului sulfuros [1], [2] :

(2) $SO_{2[]_g} \rightleftarrows SO_{2[]_l}$, (3) $SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$ în $[]_l$.

Soluțiile apoase de bioxid de sulf conțin molecule de $SO_2$, $H_2SO_3$ și, de asemenea, ionii $H^+$, $HSO_3^-$, $SO_3^{2-}$ [4].

Pentru a evita complicarea formei ecuațiilor de bilanț de masă și termic definirea procesului se va face pe baza ipotezei că întreaga cantitate de bioxid de sulf dizolvat se transformă în acid sulfuros. În aceste condiții procesul de uscare al gazelor sulfuroase poate fi definit stoichiometric prin ecuațiile (1) și

(4) $$SO_{2[]_g} + H_2O_{[]_l} \rightleftarrows H_2SO_{3[]_l}.$$

Ecuația caracteristică a procesului poate fi scrisă sub forma :

(5) $$[SO_2 + H_2O + A'']_g + [H_2SO_4 + H_2O]_l \rightarrow [SO_2 + A'']_g + [H_2SO_4 + H_2SO_3 + H_2O]_l.$$

Faza lichidă rezultată în proces o constituie acidul sulfuric, cu o cantitate relativ mică de bioxid de sulf, după desorbția căruia se obține așa numitul acid de uscare care furnizează apa necesară legării trioxidului de sulf în procesul de separare prin absorbție și constituie totodată produsul finit al liniei de acid sulfuric.

### 3. Descrierea instalației industriale

Procedeele de uscare a gazelor sulfuroase pot diferi în funcție de condițiile de lucru și de anumite cerințe impuse concentrației acizilor care se extrag din sistem. În practica industrială se folosesc sisteme cu două trepte

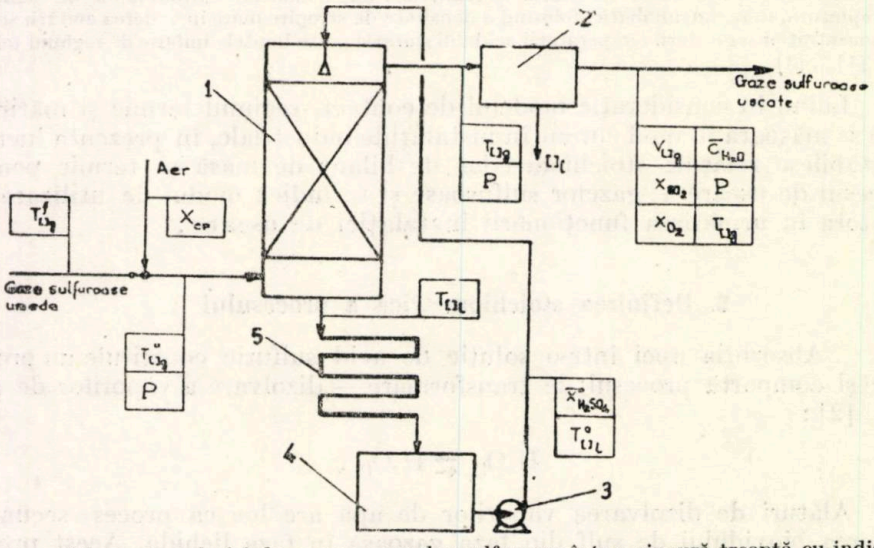



Fig. 1. — Schema instalației de uscare a gazelor sulfuroase într-o singură treaptă cu indicarea parametrilor care se măsoară : *1* — turn uscare, *2* — separator de picături, *3* — pompă acid, *4* — rezervor, *5* — răcitor stropit; |————| — mărimi care se măsoară în instalație.

de uscare care permit obținerea unei părți din producție sub formă de acid relativ diluat (75...76% $H_2SO_4$), fie sisteme cu o singură treaptă, în care producția rezultă sub formă de acid concentrat (94 ... 96% $H_2SO_4$). Instalația cu două trepte nu se justifică decît în cazul în care producția este destinată fabricării superfosfatului simplu care necesită un acid diluat [2], [3].

În fig. 1 este redată schema tehnologică a instalației de uscare a gazelor sulfuroase într-o singură treaptă, utilizată în toate instalațiile moderne de acid sulfuric. De asemenea se indică parametrii care se măsoară în mod obișnuit în instalație.

Absorbția bioxidului de sulf este o funcție de temperatură, de presiunea parțială a bioxidului de sulf în faza gazoasă și de concentrația acidului. Deoarece solubilitatea bioxidului de sulf crește odată cu concentrația bioxidului de sulf în gaze, diluarea gazelor sulfuroase la concentrația optimă, pentru procesul de oxidare catalitică a $SO_2$, se realizează înainte de uscare.

## 4. Relații stoichiometrice de bilanț de masă

Ecuațiile algebrice de bilanț de masă se stabilesc în funcție de gradul de absorbție al apei ($\eta_{H_2O}$) și de gradul de dizolvare al bioxidului de sulf ($\eta_{SO_2}$). Ținînd cont de ecuațiile proceselor de transformare (1) și (4), aceste mărimi se definesc prin intermediul ecuațiilor :

$$\eta_{H_2O} = \frac{n^0_{H_2O[\,]_g} - n_{H_2O[\,]_g}}{n^0_{H_2O[\,]_g}}, \tag{6}$$

$$\eta_{SO_2} = \frac{n^0_{SO_2[\,]_g} - n_{SO_2[\,]_g}}{n^0_{SO_2[\,]_g}} = \frac{(n^0_{H_2O[\,]_l} + n^0_{H_2O[\,]_g}\,\eta_{H_2O}) - n_{H_2O[\,]_l}}{n^0_{S_2O[\,]_g}} = \frac{n_{H_2SO_3[\,]_l}}{n^0_{SO_2[\,]_g}}, \tag{7}$$

de unde se obțin următoarele ecuații generale de bilanț de masă :

$$\begin{cases} n_{H_2O[\,]_g} = n^0_{H_2O[\,]_g}(1 - \eta_{H_2O}), \; n_{SO_2[\,]_g} = n^0_{SO_2[\,]_g}(1 - \eta_{SO_2}), \\ n_{H_2O[\,]_l} = n^0_{H_2O[\,]_l} + n^0_{H_2O[\,]_g}\,\eta_{H_2O} - n^0_{SO_2[\,]_g}\,\eta_{SO_2}, \; n_{H_2SO_3[\,]_l} = n^0_{SO_2[\,]_g}\,\eta_{SO_2}. \end{cases} \tag{8}$$

Pentru faza gazoasă corespunzătoare ieșirii din filtrele electrice umede se pot scrie relațiile :

$$
(9)\quad
\begin{cases}
V^{f*}_{[]_g} = V^{f}_{[]_g} + V^{f}_{H_2O} = V^{f}_{SO_2} + V^{f}_{O_2} + V^{f}_{N_2} + V^{f}_{H_2O}, \\
V^{f}_{SO_2} = x^{f}_{SO_2} V^{f}_{[]_g}, \quad V^{f}_{O_2} = x^{f}_{O_2} V^{f}_{[]_g}, \\
V^{f}_{N_2} = (1 - x^{f}_{SO_2} - x^{f}_{O_2}) V^{f}_{[]_g}, \\
V^{f}_{H_2O} = m^{f}_{H_2O} V_m / M_{H_2O} = \bar{C}^{f}_{H_2O} V^{f}_{[]_g} V_m .10^{-3}/M_{H_2O} = \\
\quad = 1{,}244 \cdot 10^{-3} \bar{C}^{f}_{H_2O} V^{f}_{[]_g}, \\
V^{f*}_{[]_g} = V^{f}_{[]_g}(1 + 1{,}244 .10^{-3} \bar{C}^{f}_{H_2O}), \\
n^{f*}_{[]_g} = n^{f}_{[]_g} + n^{f}_{H_2O} = V^{f}_{[]_g}(0{,}04464 + 0{,}05555.10^{-3} \bar{C}^{f}_{H_2O}), \\
n^{f}_{SO_2} = 0{,}04464\, x^{f}_{SO_2} V^{f}_{[]_g}, \quad n^{f}_{O_2} = 0{,}04464\, x^{f}_{O_2} V^{f}_{[]_g}, \\
n^{f}_{H_2O} = m^{f}_{H_2O}/M_{H_2O} = 0{,}05555 \cdot 10^{-3}\, \bar{C}^{f}_{H_2O} V^{f}_{[]_g}, \\
m^{f*}_{[]_g} = m^{f}_{[]_g} + m^{f}_{H_2O} = V^{f}_{[]_g}(0{,}04464\, M^{f}_{[]_g} + \bar{C}^{f}_{H_2O}.10^{-3}), \\
m^{f}_{[]_g} = V^{f}_{[]_g} M^{f}_{[]_g}/V_m, \quad m^{f}_{H_2O} = \bar{C}^{f}_{H_2O} V^{f}_{[]_g}.10^{-3}, \\
M^{f}_{[]_g} = x^{f}_{SO_2} M_{SO_2} + x^{f}_{O_2} M_{O_2} + x^{f}_{N_2} M_{N_2}.
\end{cases}
$$

Analog, pentru aerul introdus în vederea diluării se obţin relaţiile:

$$
(10)\quad
\begin{cases}
V^{*}_{a} = V_a + V^{a}_{H_2O} = V_a (1 + 1{,}611\, \bar{\bar{x}}^{0}_{H_2O}) = V^{0}_{[]_g} (1 - x_{cp}), \\
m^{a}_{H_2O} = \bar{\bar{x}}^{0}_{H_2O}\, m_a = 1{,}294 V_a \bar{\bar{x}}^{0}_{H_2O}, \\
V^{a}_{H_2O} = 1{,}244\, m_a \bar{\bar{x}}^{0}_{H_2O} = 1{,}611 V_a \bar{\bar{x}}^{0}_{H_2O}, \\
\bar{\bar{x}}^{0}_{H_2O} = 0{,}622 \dfrac{\varphi p^{e}_{H_2O}}{P - \varphi p^{e}_{H_2O}}, \quad [\text{kg } H_2O/\text{kg aer uscat}], \\
n^{*}_{a} = n_a + n^{a}_{H_2O} = V_a (0{,}04464 + 0{,}0719\, \bar{\bar{x}}^{0}_{H_2O}), \\
m^{*}_{a} = m_a + m^{a}_{H_2O} = 1{,}294 V_a (1 + \bar{\bar{x}}^{0}_{H_2O}).
\end{cases}
$$

Concretizate pe faze şi componenţi ecuaţiile algebrice de bilanţ de masă sînt redate în tabelul 1.

## 5. Relaţii stoichiometrice de bilanţ termic

Procesul fiind adiabatic ecuaţia generală a bilanţului termic se scrie sub forma:

$$
(11)\qquad Q^{0}_{[]_g} + Q^{0}_{H_2O[]_g} + Q^{0}_{[]_l} + Q_{\text{deg.}} = Q_{[]_g} + Q_{H_2O[]_g} + Q_{[]_l} + Q_p .
$$

| | Intrare |
|---|---|
| Relații referitoare la faza gazoasă | $V^{0*}_{[\,]_g} = V^{f*}_{[\,]_g} + V^*_a = V^0_{[\,]_g} + V^0_{H_2O[\,]_g} = V^0_{SO_2} + V^0_{O_2} + V^0_{N_2} + V^0_{H_2O[\,]_g}$ |
| | $V^0_{[\,]_g} = V^f_{[\,]_g} + V_a,\ V^0_{H_2O[\,]_g} = V^f_{H_2O} + V^a_{H_2O} = 1{,}244 \cdot 10^{-3}\,\overline{C}^0_{H_2O}\,V^0_{[\,]_g}$ |
| | $V^0_{SO_2} = V^f_{SO_2} = x^0_{SO_2}\,V^0_{[\,]_g} = x^f_{SO_2}\,V^f_{[\,]_g},\ V_a = (1 - x_{cp})\,V^0_{[\,]_g}$ |
| | $V^0_{O_2} = V^f_{O_2} + V^0_{O_2} = x^0_{O_2}\,V^0_{[\,]_g} = x^f_{O_2}\,V^f_{[\,]_g} + 0{,}21 V_a$ |
| | $V^{0*}_{[\,]_g} = V^f_{[\,]_g}(1 + 1{,}244 \cdot 10^{-3}\,\overline{C}^f_{H_2O}) + V_a(1 + 1{,}611\,\overline{\overline{x}}^0_{H_2O}) = V^0_{[\,]_g}(1 + 1{,}244 \cdot 10^{-3}\,\overline{C}^0_{H_2O}$ |
| | $n^{0*}_{[\,]_g} = n^{f*}_{[\,]_g} + n^*_a = n^0_{[\,]_g} + n^0_{H_2O[\,]_g} = n^0_{SO_2} + n^0_{O_2} + n^0_{N_2} + n^0_{H_2O[\,]_g}$ |
| | $n^0_{[\,]_g} = 0{,}04464\,(V^f_{[\,]_g} + V_a)$ |
| | $n^0_{H_2O[\,]_g} = 0{,}05555 \cdot 10^{-3}\,\overline{C}^f_{H_2O}\,V^f_{[\,]_g} + 0{,}0719\,\overline{\overline{x}}^0_{H_2O}\,V_a = 0{,}05555 \cdot 10^{-3}\,\overline{C}^0_{H_2O}\,V^0_{[\,]_g}$ |
| | $\overline{n}^{0*}_{[\,]_g} = V^f_{[\,]_g}(0{,}04464 + 0{,}05555 \cdot 10^{-3}\,\overline{C}^f_{H_2O}) + V_a(1 + 0{,}0719\,\overline{\overline{x}}^0_{H_2O}) = V^0_{[\,]_g}(0{,}04464 + 0{,}05555 \cdot 1$ |
| | $m^{0*}_{[\,]_g} = m^{f*}_{[\,]_g} + m^*_a = m^0_{[\,]_g} + m^0_{H_2O[\,]_g}$ |
| | $m^0_{[\,]_g} = 0{,}04464\,V^f_{[\,]_g}\,M^f_{[\,]_g} + 1{,}294\,V_a = 0{,}04464\,V^0_{[\,]_g}\,M^0_{[\,]_g}$ |
| | $m^0_{H_2O[\,]_g} = 10^{-3}\,\overline{C}^f_{H_2O}\,V^f_{[\,]_g} + 1{,}294\,V_a\,\overline{\overline{x}}^0_{H_2O} = 10^{-3}\,\overline{C}^0_{H_2O}\,V^0_{[\,]_g}$ |
| | $M^0_{[\,]_g} = x^0_{SO_2}\,M_{SO_2} + x^0_{O_2}\,M_{O_2} + x^0_{N_2}\,M_{N_2}$ |
| | $m^{0*}_{[\,]_g} = V^f_{[\,]_g}(0{,}04464\,M^f_{[\,]_g} + 10^{-3}\,\overline{C}^f_{H_2O}) + 1{,}294 V_a(1 + \overline{\overline{x}}^0_{H_2O}) = V^0_{[\,]_g}(0{,}04464\,M^0_{[\,]_g} + 10^{-3}$ |
| | $x^0_{SO_2} = \dfrac{V^0_{SO_2[\,]_g}}{V^0_{[\,]_g}} = \dfrac{x^f_{SO_2}}{1 + V_0/V^f_{[\,]_g}},\ x^0_{O_2} = \dfrac{V^0_{O_2[\,]_g}}{V^0_{[\,]_g}} = \dfrac{x^f_{O_2} + 0{,}21 V_a/V^f_{[\,]_g}}{1 + V_a/V^f_{[\,]_g}}$ |
| | $\overline{C}^0_{H_2O} = \dfrac{m^0_{H_2O[\,]_g}}{V^0_{[\,]_g}} = \dfrac{10^{-3}\,\overline{C}^f_{H_2O}\,V^f_{[\,]_g} + 1{,}294\,V_a\,\overline{\overline{x}}^0_{H_2O}}{V^f_{[\,]_g} + V_a}\,10^3$ |
| Relații referitoare la faza lichidă | $m^0_{[\,]_l} = m^0_{H_2SO_4[\,]_l} + m^0_{H_2O[\,]_l} = V^0_{[\,]_l}\,\rho^0_{[\,]_l}$ |
| | $m^0_{H_2SO_4[\,]_l} = \overline{x}^0_{H_2SO_4}\,m^0_{[\,]_l}$ |
| | $m^0_{H_2O[\,]_l} = (1 - \overline{x}^0_{H_2SO_4})\,m^0_{[\,]_l}$ |
| | $n^0_{[\,]} = n^0_{H_2SO_4[\,]} + n^0_{H_2O[\,]_l} = m^0_{[\,]_l}\,[0{,}0102\,\overline{x}^0_{H_2SO_4} + 0{,}05555\,(1 - \overline{x}^0_{H_2SO_4})]$ |
| | $n^0_{H_2SO_4[\,]_l} = m^0_{[\,]_l}\,\overline{x}^0_{H_2SO_4}/M_{H_2SO_4}$ |
| | $n^0_{H_2O[\,]_l} = m^0_{[\,]_l}(1 - \overline{x}^0_{H_2SO_4})/\,M_{H_2O}$ |

*bilanț de masă*

Ieșire

$$V^{*}_{[\,]_g} = V_{[\,]_g} + V_{H_2O[\,]_g} = V_{SO_2} + V_{O_2} + V_{N_2} + V_{H_2O[\,]_g}$$

$$V_{O_2} = V^0_{O_2},\ V_{N_2} = V^0_{N_2},\ V_{SO_2} = V^0_{SO_2}(1 - \eta_{SO_2}),\ V_{H_2O[\,]_g} = V^0_{H_2O[\,]_g}(1 - \eta_{H_2O})$$

$$V^{*}_{[\,]_g} = V^0_{[\,]_g}(1 - x^0_{SO_2}\eta_{SO_2}) + V^0_{H_2O[\,]_g}(1 - \eta_{H_2O}) = V^0_{[\,]_g}[(1 - x^0_{SO_2}\eta_{SO_2}) + 1{,}244 \cdot 10^{-3}\,\bar{C}^0_{H_2O}(1 - \eta_{H_2O})]$$

$$n^{*}_{[\,]_g} = n_{[\,]_g} + n_{H_2O[\,]_g} = n_{SO_2} + n^0_{O_2} + n^0_{N_2} + n_{H_2O[\,]_g} = V^0_{[\,]_g}[0{,}04464(1 - x^0_{SO_2}\eta_{SO_2}) + 0{,}05555 \cdot 10^{-3}\,\bar{C}^0_{H_2O}(1 - \eta_{H_2O})]$$

$$m^{*}_{[\,]_g} = m_{[\,]_g} + m_{H_2O[\,]_g} = m_{SO_2} + m^0_{O_2} + m^0_{N_2} + m_{H_2O[\,]_g} =$$

$$= V^0_{[\,]_g}[0{,}04464\, M_{[\,]_g}(1 - x^0_{SO_2}\eta_{SO_2}) + 10^{-3}\,\bar{C}^0_{H_2O}(1 - \eta_{H_2O})]$$

$$M_{[\,]_g} = x_{SO_2} M_{SO_2} + x_{O_2} M_{O_2} + x_{N_2} M_{N_2}$$

$$x_{SO_2} = \frac{V_{SO_2[\,]_g}}{V_{[\,]_g}} = \frac{x^0_{SO_2}(1 - \eta_{SO_2})}{1 - x^0_{SO_2}\eta_{SO_2}}, \qquad x_{O_2} = \frac{V_{O_2[\,]_g}}{V_{[\,]_g}} = \frac{x^0_{O_2}}{1 - x^0_{SO_2}\eta_{SO_2}}$$

$$\bar{C}_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{V_{[\,]_g}} = \frac{\bar{C}^0_{H_2O}(1 - \eta_{H_2O})}{1 - x^0_{SO_2}\eta_{SO_2}}$$

$$n_{[\,]_l} = n_{H_2SO_4[\,]_l} + n_{H_2O[\,]_l} + n_{H_2SO_3[\,]_l} = n^0_{[\,]_l} + 0{,}05555 \cdot 10^{-3}\,\bar{C}^0_{H_2O}(1 - \eta_{H_2O})$$

$$n_{H_2SO_4[\,]_l} = n^0_{H_2SO_4[\,]_l},\ n_{H_2SO_3[\,]_l} = 0{,}04464\, x^0_{SO_2} V^0_{[\,]_g}\eta_{SO_2}$$

$$n_{H_2O[\,]_l} = n^0_{H_2O[\,]_l} - n_{H_2SO_3[\,]_l} + n^0_{H_2O[\,]_g}\eta_{H_2O}$$

$$m_{[\,]_l} = m_{H_2SO_4[\,]_l} + m_{H_2O[\,]_l} + m_{H_2SO_3[\,]_l} = m^0_{[\,]_l} + 10^{-3} \cdot V^0_{[\,]_g}\bar{C}^0_{H_2O}\eta_{H_2O} + 2{,}587\, x^0_{SO_2} V^0_{[\,]_g}\eta_{SO_2}$$

$$m_{H_2SO_4[\,]_l} = m^0_{H_2SO_4[\,]_l},\ m_{H_2O[\,]_l} = m^0_{H_2O[\,]_l} + m^0_{H_2O[\,]_g}\eta_{H_2O} - n_{H_2SO_3[\,]_l} M_{H_2O}$$

$$\bar{x}_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4[\,]_l}}{m_{[\,]_l}} = \bar{x}^0_{H_2SO_4}\frac{m^0_{[\,]_l}}{m_{[\,]_l}}, \qquad x_{SO_2[\,]_l} = \frac{m_{SO_2[\,]_l}}{m_{[\,]_l}} = \frac{2{,}587\,\bar{x}^0_{SO_2} V^0_{[\,]_g}\eta_{SO_2}}{m_{[\,]_l}}$$

**Tabelul 2**

*Relații stoichiometrice de bilanț termic*

| | Intrări | Ieșiri |
|---|---|---|
| Relații pentru faza gazoasă | $Q^0_{[]_g} = m^0_{[]_g} C^0_{p[]_g}(T^0_{[]_g} - 273) = n^0_{[]_g} C^0_{mp[]_g}(T^0_{[]_g} - 273)$<br>$C^0_{p[]_g} = C^0_{mp[]_g}/M^0_{[]_g}$, [kj/kg . grad]<br>$C^0_{mp[]_g} = x^0_{SO_2} C^0_{mp\,SO_2} + x^0_{O_2} C^0_{mp\,O_2} + x^0_{N_2} C^0_{mp\,N_2}$<br>$C^0_{mp\,Ai} = f(T^0_{[]_g})$, [kj/kmol . grad] | $Q_{[]_g} = m_{[]_g} C_{p[]_g}(T_{[]_g} - 273) = n_{[]_g} C_{mp[]_g}(T_{[]_g} - 273)$<br>$C_{p[]_g} = C_{mp[]_g}/M_{[]_g}$, [kj/kg . grad]<br>$C_{mp[]_g} = x_{SO_2} C_{mp\,SO_2} + x_{O_2} C_{mp\,O_2} + x_{N_2} C_{mp\,N}$<br>$C_{mp\,Ai} = f(T_{[]_g})$, [kj/kmol . grd] |
| | $Q^0_{H_2O[]_g} = m^0_{H_2O[]_g} \cdot C^0_{p\,H_2O[]_g}(T^0_{[]_g} - 273) =$<br>$= n^0_{H_2O[]_g} C^0_{mp\,H_2O[]_g}(T^0_{[]_g} - 273)$ | $Q_{H_2O[]_g} = m_{H_2O[]_g} C_{p\,H_2O[]_g}(T_{[]_g} - 273) =$<br>$= n_{H_2O[]_g} C_{mp\,H_2O[]_g}(T_{[]_g} - 273)$ |
| Relații pentru faza lichidă | $Q^0_{[]_l} = m^0_{[]_l} C^0_{p[]_l}(T^0_{[]_l} - 273)$<br>$C^0_{p[]_l} = f(T^0_{[]_l}, \bar{x}^0_{H_2SO_4})$, [kj/kg . grad] | $Q_{[]_l} = m_{[]_l} C_{p[]_l}(T_{[]_l} - 273)$<br>$C_{p[]_l} = f(T_{[]_l}, \bar{x}_{H_2SO_4}, \bar{x}_{SO_2}) \approx f(T_{[]_l}, \bar{x}_{H_2SO_4})$ |
| | $Q_{deg.} = (-\Delta H_{cond.\,H_2O}) \cdot 0{,}05555 \cdot 10^{-3} \bar{C}^0_{H_2O} V^0_{[]_g} \eta_{H_2O} +$<br>$+ (-\Delta_{R_4} H^0_T)\, 0{,}04464\, x^0_{SO_2} V^0_{[]_g} \eta_{SO_2} + Q_{dd}$<br>$(-\Delta H_{cond.\,H_2O}) = f(T, P)$<br>$Q_{dd} = Q_{dil.\,\bar{x}_{H_2SO_4}} - Q_{dil.\,\bar{x}^0_{H_2SO_4}}$<br>$(-\Delta H_{diz.\,SO_2}) = f(T, \bar{x}_{H_2SO_4})$ | $Q_p = \frac{(\%)}{100} Q_{deg.}$ |

Termenul principal al bilanțului este $Q_{deg.}$, pentru calculul căruia, alături de procesele de transformare (1) și (4), trebuie luat în considerație și procesul de diluare diferențială a soluției de acid sulfuric [2], redat prin ecuația caracteristică :

$$(12)\quad [H_2O + H_2SO_4]_{l,\bar{x}^0} + [H_2O]_l \rightarrow [H_2O + H_2SO_4]_{l,\bar{x}}, \quad \bar{x}_{H_2SO_4} < \bar{x}^0_{H_2SO_4}.$$

În aceste condiții se poate scrie egalitatea :

$$(13)\quad Q_{deg.} = (-\Delta H_{cond.\,H_2O})\, n^0_{H_2O[\,]_g}\, \eta_{H_2O} + (-\Delta_{R_4} H^0_T)\, n^0_{SO_2[\,]_g}\, \eta_{SO_2} + Q_{dd}.$$

Neglijînd transformarea (4), al cărui grad de transformare are valori mici, ecuația (13) devine :

$$(14)\quad Q_{deg.} = (-\Delta H_{cond.\,H_2O})\, n^0_{H_2O[\,]_g}\, \eta_{H_2O} + Q_{dd}.$$

Deoarece efectul termic al transformării (4) se poate scrie pe baza transformărilor (2) și (3) sub forma

$$(-\Delta_{R_4} H^0_T) = (-\Delta H_{diz.SO_2}) + (-\Delta_{R_3} H^0_T),$$

o expresie completă a lui $Q_{deg.}$ se obține neglijînd numai $(-\Delta_{R_3} H^0_T)$ și anume:

$$(15)\quad Q_{deg.} = (-\Delta H_{cond.H_2O})\, n^0_{H_2O[\,]_g}\, \eta_{H_2O} + (-\Delta H_{diz.SO_2})\, n^0_{SO_2[\,]_g}\, \eta_{SO_2} + Q_{dd}.$$

La 298°K efectele termice ale reacțiilor (3) și (4) au valorile — 26 880, respectiv — 52 335 kj/kmol $SO_2$ [5], [6]. Efectul termic de diluare diferențială ($Q_{dd}$) se poate calcula analitic sau grafic, utilizînd diagrama $H-x$ pentru sistemul $H_2O - H_2SO_4$ [2]. Pentru $(-\Delta H_{cond.H_2O})$ și $(-\Delta H_{diz.SO_2})$ se găsesc valori în literatura de specialitate [4], [5], [7].

Ecuațiile algebrice de bilanț termic, concretizate pe faze și componenți, sînt redate în tabelul 2.

## 6. Concluzii

1. Urmărind ecuațiile din tabelele 1, 2 și din sistemele (9), (10) și fig. 1, se constată că în instalațiile industriale nu se măsoară toate mărimile necesare întocmirii bilanțurilor de masă și termic în vederea analizei funcționării lor. Pentru ca sistemele ecuațiilor de bilanț de masă și termic să devină determinate este necesar să se măsoare încă :

a) conținutul în umiditate al gazelor sulfuroase la ieșirea din filtre ($\bar{C}^f_{H_2O}$) sau la intrarea în turnul de uscare ($\bar{C}^0_{H_2O}$) ;

b) conținutul în bioxid de sulf al gazelor sulfuroase la ieșirea din filtre ($x^f_{SO_2}$) sau la intrarea în turnul de uscare ($x^0_{SO_2}$). În locul acestor mărimi se poate măsura conținutul în bioxid de sulf al acidului care iese din turn ($\bar{x}_{SO_2}$) ;

c) concentrația acidului la ieșirea din turn ($\bar{x}_{H_2SO_4}$).

Măsurarea mărimilor referitoare la faza lichidă ce iese din turn, pe lîngă avantajele tehnicii de măsurare permite și verificarea debitului de acid stropit pe turn :

$$(16) \qquad V^0_{[]_l} = \frac{\bar{x}_{H_2SO_4} V^0_{[]_g} (10^{-3} \bar{C}_{H_2O} \eta_{H_2O} + 2{,}587\, x^0_{SO_2} \eta_{SO_2})}{(\bar{x}^0_{H_2SO_4} - \bar{x}_{H_2SO_4}) \rho^0_{[]_l}}, \quad [m^3/h].$$

2. Relația de calcul a gradului de dizolvare a bioxidului de sulf se stabilește pornind de la compoziția în $SO_2$ (tabelul 1):

$$(17) \qquad \eta_{SO_2} = \frac{x^0_{SO_2[]_g} - x_{SO_2[]_g}}{x^0_{SO_2[]_g}(1 - x_{SO_2[]_g})},$$

cînd se măsoară $x^0_{SO_2[]_g}$ și

$$(18) \qquad \eta_{SO_2} = \frac{n_{SO_2[]_l}}{n_{SO_2[]_g} + n_{SO_2[]_l}} = \frac{1}{1 + 2{,}8527 V_{[]_g} x_{SO_2[]_g} / m_{[]_l} \bar{x}_{SO_2[]_l}},$$

cînd se măsoară $\bar{x}_{SO_2[]_l}$.

La calculul gradului teoretic de dizolvare se va avea în vedere că valorile experimentale sînt date sub forma solubilității ($S_{SO_2}$ = g $SO_2$/100 g sol. $H_2SO_4$, $S = f(T, \bar{x}_{H_2SO_4})$, [2] ... [5].

3. Pentru gradul de absorbție al apei se stabilește în mod asemănător relația:

$$(19) \qquad \eta_{H_2O} = 1 - \frac{\bar{C}_{H_2O[]_g}}{\bar{C}^0_{H_2O[]_g}} (1 - x^0_{SO_2[]_g} \eta_{SO_2}),$$

sau, pentru $V_{SO_2[]_l} = 0$, $(V^0_{[]_g} = V_{[]_g})$:

$$(20) \qquad \eta_{H_2O} = 1 - \frac{\bar{C}_{H_2O[]_g}}{\bar{C}^0_{H_2O[]_g}}.$$

La întocmirea bilanțurilor teoretice, calculul gradului teoretic de absorbție al apei se determină cu relația:

$$(21) \qquad \bar{C}^e_{H_2O[]_g} = 804 \frac{p^e_{H_2O[]_g}}{P - p^e_{H_2O[]_g}};$$

mărimea $p^e_{H_2O[]_g}$ depinzînd de temperatura și compoziția fazei lichide care intră în reactor, poate fi determinată grafic sau analitic [2], [4].

4. Luînd în considerație mărimile măsurate și cele propuse pentru a fi măsurate, la întocmirea bilanțurilor de masă și termic, pentru analiza funcționării instalației, trebuie avut în vedere faptul că rezolvarea este posibilă numai dacă măsurătorile suplimentare pentru faza gazoasă se fac la intrarea în turnul de uscare, pentru gazele sulfuroase umede, diluate.

## Notații

$\overline{C}_{H_2O[]_g}$ — conținutul în apă al fazei gazoase, [g/N $m^3_{[]_g}$ uscată],
$m_{[]_i}$, $m_{Ai}$ — masa de fază $i$ și de component $Ai$ din faza $i$, [kg/h],
$M_{[]_i}$, $M_{Ai}$ — masa molară a fazei $i$ și a componentului $Ai$, [kg/kmol],
$n_{[]_i}$, $n_{Ai}$ — număr de moli de fază $i$ și de component $Ai$ din faza $i$, [kmoli/h],
$Q_{deg.}$ — cantitatea de căldură degajată în proces, [kj/h],
$Q_{[]_i}$ — cantitatea de căldură adusă sau evacuată cu faza $i$, [kj/h],
$Q_{dd}$ — efectul termic de diluare diferențială, [kj/h],
$T$ — temperatura, [°K],
$V_m$ — volumul molar, [$Nm^3$/kmol],
$V_{[]_i}$, $V_{Ai}$ — volumul de fază $i$ și de component $Ai$ din faza $i$, [$Nm^3$/h],
$x_{Ai}$ — fracția molară a componentului $Ai$,
$\overline{x}_{Ai}$ — fracția de masă a componentului $Ai$,
$x_{ep}$ — deschiderea clapetei de pe traseul de aer, [fracții],
$\overline{x}^0_{H_2O}$ — conținutul de apă al aerului, [kg/kg aer uscat],
$(-\Delta H_{cond.H_2O})$ — căldura de condensare a vaporilor de apă, [kj/kmol],
$(-\Delta H_{diz.SO_2})$ — căldura de dizolvare a bioxidului de sulf, [kj/kmol],
$(-\Delta_{R_i} H^0_T)$ — efectul termic al reacției $i$, [kj/kmol],
$\rho_{[]_i}$ — densitatea fazei $i$, [kg/$m^3$],
$\eta_{SO_2}$ — gradul de dizolvare al bioxidului de sulf,
$\eta_{H_2O}$ — gradul de absorbție al apei.

## Indici

$f$ — mărime care se referă la ieșirea din filtrele electrice umede,
0 — mărime care se referă la intrarea în turnul de uscare,
$e$ — mărimi de echilibru,
$a$ — mărime care se referă la aerul pentru diluare,
$^*$ — mărimi referitoare la faza gazoasă umedă,
$[\ ]_l$ — faza lichidă,
$[\ ]_g$ — faza gazoasă.

*Primită la 12 ianuarie 1976*

*Institutul politehnic, Iași*
*Catedra de tehnologia substanțelor anorganice*

## BIBLIOGRAFIE

1. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanțelor anorganice*. EDP, Buc., 1972, 403.
2. Leonte C., Balasanian I., Calistru C., *Tehnologia compușilor cu sulf și fosfor*. Partea I, *Tehnologia compușilor cu sulf*. Inst. polit., Iași, 1974, 192.
3. Pincovschi E., *Tehnologia acidului sulfuric și a compușilor intermediari*. Ed. Tehn., Buc., 1967, 167.
4. * * * *Справочник сернокислотчика*. Изд. 2, Изд. Химия, М., 1971, 73.
5. * * * *Manualul inginerului chimist*. Vol. II, Ed. Tehn., Buc., 1952, 1 497.
6. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф., Веселовский Б. К., Шамовский Л. М., Ченцова Л. Т., Анваер Б. И., *Термические константы неорганических веществ*. Изд. АН СССР, М., 1949, 7.
7. Malin K. M., Arkin N. L., Boreskov G. K., Slinko G. M., *Tehnologia acidului sulfuric*, (trad. din l. rusă). Ed. Tehn., Buc., 1953, 375.

## LA STOECHIOMÉTRIE DU PROCESSUS DE SÉCHAGE DES GAZ SULFUREUX

(Résumé)

On établit les processus élémentaires de transformation de masse qui doivent être pris en considération à l'élaboration des bilans de masse et thermique. On établit ensuite les relations stoechiométriques qui tiennent compte du régime thermique et des grandeurs qui sont mesurées courament dans les installations industrielles.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 541.01 ; 547.314.2–13

# CONSIDERATIONS ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF FERROCENYLACETYLENE AND OF CERTAIN OLIGOMERS

BY

TATIANA LIXANDRU, C. GHIRVU, LUCIA TĂTARU and I. MAZILU

## 1. Introduction

It is well known that structure and propertiers of acetylenic polymers are greatly influenced by substituents of the macromolecular chain [1] ... [4].

Recent studies on the polymerisation of ferrocenylacetylene induced us to attempt an investigation into this problem from quantum mechanical point of view [5], [6]. Thus, we set about performing a simple OM H ü c k e l treatment of ferrocenylacetylene and its oligomers. As we know such studies on substituted derivatives of ferrocenyl have not been done as yet, they being far more difficult in regard to those on ferrocen.

Facts go to show that ferrocen, $Fe(C_5H_5)_2$, owing to its high symmetry ($D_5d$), has been the object of many theoretical studies and of advanced quantum mechanical calculations, despite the great amount of electrons present in the system [7] ... [10]. The problem becomes still more complicated when ferrocen turns to substituted derivatives, both because of the decrease in symmetry as well as because of the increase in the number of electrons.

Consequently, in the framework of the mentioned method, we used a simplified model of treatment of these compounds. This model was suggested on performing a complete H ü c k e l calculation of the monomer and of the two dimers. The molecular diagrams, the resonance and stabilisation energies and the free valences of the monomer, dimers and trimers were calculated and references to their stability were made. In the case of the monomer and dimers, some spectral correlation for the first absorbtion band of the electronic spectrum starting from the longer wavelength were given.

## 2. Calculation Model

Due to the great amount of electrons present in the molecule it was not possible to include the whole system into the calculation excepting the monomer and the dimers. In this case, a complete H ü c k e l calculation of ferrocenylacetylene and its dimers was performed, by numbering the atoms, as in Fig. 1.

For the metal four atomic orbitals were, taken into consideration, each one occupied by two electrons ($3_{d0}$, $3_{d\pm1}$, $3_{d\pm2}$, $4s$) [11], they being numbered in Fig. 1 from *8* to *11*.

The calculation parameters will be given further on.

With respect to the other systems, only the cyclopentadienylic ring attached to the acetylen was included into occurs.

Thus, H ü c k e l OM calculations were performed for the systems shown in Fig. 2.

## 3. Results and Discussion

Its were known that according to the theory of simple H ü c k e l molecular orbitals, the values of the C o u l o m b parameter, as an empirical property of the atom, and those of the resonance parameter, β, an empirical property of a chemical bond [12], were to be selected.

The most of parameters used, except those of the metal in the monomer and the dimers, were

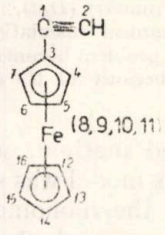



Fig. 1. — Numbering of atoms for ferrocenylacetylene.

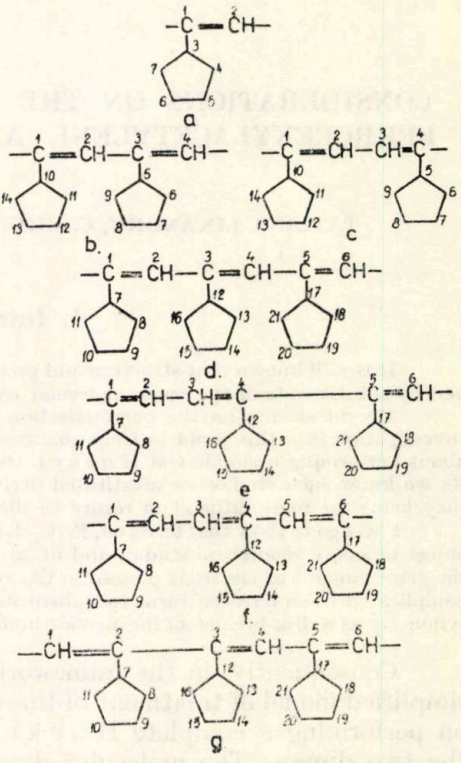



Fig. 2. — Numbering of atoms for the systems under investigation: *a* — monomer, *b* — dimer - 1,3, *c* — dimer -1,4, *d* — trimer - 1,3,5, *e* — trimer-1,4,5, *f* — trimer - 1,4,6, *g* — trimer - 2, 3, 5.

selected according to indications given by P u r c e l l and S i n g e r [13]. The values of these parameters are the following:

a) For ferrocenylacetylene (Fig. 1):

$$\alpha_8 = \alpha_9 = \alpha_{10} = \alpha_{11} = \alpha + 2\beta,$$

$$\beta_{8-3} = \beta_{8-4} = \beta_{8-5} = \beta_{8-6} = \beta_{8-7} = \beta_{8-12} = \beta_{8-13} = \beta_{8-14} = \beta_{8-15} = \beta_{8-16} = 0{,}1\beta,$$

$$\beta_{9-3} = \beta_{9-4} = \beta_{9-5} = \ldots = \beta_{9-16} = 0{,}2\beta,$$

$$\beta_{10-3} = \beta_{10-4} = \beta_{10-5} = \ldots = \beta_{10-16} = 0.15\beta,$$

$$\beta_{11-3} = \beta_{11-4} = \beta_{11-5} = \ldots = \beta_{11-16} = 0.5\beta,$$

$$\beta_{1-2} = 1.1\ \beta.$$

b) For the systems shown in Fig. 2 :

system $a$ : $\beta_{1-2} = 1.1.\beta$ ;
system $b$ : $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = 1.1\beta$ ; $\beta_{2-3} = 0.9\beta$ ;
system $c$ : $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = 1.1\beta$, $\beta_{2-3} = 0.9\beta$ ;
system $d$ : $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = \beta_{5-6} = 1.1\beta$, $\beta_{2-3} = \beta_{4-5} = 0.9\beta$ ;
system $e$ : $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = \beta_{5-6} = 1.1\beta$, $\beta_{2-3} = \beta_{4-5} = 0.9\beta$ ;
system $f$ : $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = \beta_{5-6} = 1.1\beta$, $\beta_{2-3} = \beta_{4-5} = 0.9\beta$ ;
system $g$ : $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = \beta_{5-6} = 1.1\beta$, $\beta_{2-3} = \beta_{4-5} = 0.9\beta$.

All these values for $\beta$, except for $\beta_{1-2}$, were selected taking into account the symmetry of atomic orbitals of the metal in ferrocen [11]. For the dimers, in the complete H ü c k e l calculations, the parameters were similary selected. As for the other cases — not indicated — the parameters were the standard ones [14].

Our first observations refer to the electronic spectrum of ferrocenylacetylene and its dimers, more exactly, to the first band of the electronic spectrum.

The relevant data are given in Table 1.

R o s e n b l u m et al. [15], in their experiments on the ferrocenylacetylene spectrum, found that the first absorbtion band was located at 445 mμ, corresponding to a transition energy of about 2.78 eV. This fact was confirmed by our spectral investigations. Thus, the electronic spectrum of ferrocenylacetylene was registered in various solvents (ethyl alcohol, ethyl-bromide, ether, etc.), with the aid of a UNICAM-SP-800 spectrophotometer. Thereby, the experimental R o s e n b l u m value was again found here. At the same time, slight shifts of the band were observed in relation to the solvent used.

**Table 1**

| System | Transition energy, $\Delta E$ [eV] | |
|---|---|---|
| | Calculated | Experimental |
| Ferrocen | 4.87*) | 2,75 |
| Monomer | 3.10 | 2.78 |
| Dimer-1,3 | 2.32 | — |
| Dimer-1,4 | 2.22 | — |

*) The value calculated by B a l l h a u s e n [5] is of 5.38 eV.

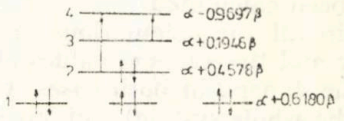



Fig. 3. — Electronic distribution on the final OM caught up and possible electronic transition for ferrocenylacetylene.

It should be recalled that literature data show that this band coincides with that of ferrocen, were the corresponding transition energy is of 2.75 eV [5]. This observation justifies the assertion, from that the respective band results from an electronic transition one metal orbital to another. In this case, the fact cannot come directly from the MO theory.

In order to prove our data, it would be necessary that a molecular orbital containing a higher weight of a metal orbital should participate in the corresponding transition.

The respective band has been interpreted in the following manner. If one notes with 1, 2 and 3 the highest binding molecular orbitals and with 4 the first nonbinding orbital of ferrocenylacetylene, then the electronic distribution taken for the calculation of the ground state charges should be that given in Fig. 3.

However, for the interpretation of the spectrum it is necessary to take into account two transitions, namely $3 \rightarrow 4$ and $2 \rightarrow 4$, since the molecular orbital noted with 3 in Fig. 3 is a binding one and may be occupied by an electron from 2, thus enabling a $3 \rightarrow 4$ transition.

The transition energy dealt with in this paper is given by the relation :

$$E = \frac{E_{2\rightarrow 4} + E_{3\rightarrow 4}}{2}.$$

The analysis of the molecular orbitals involved in these two transitions shows that the molecular orbital noted with 3 contains a metal orbital weight of about 50% which corresponds to that we expected from the simple MO treatment. The fact is also confirmed by the results obtained in the same way for ferrocen. However, in this case there is a weak concordance with the experimental data, the transition energy calculated being of 4.87 eV in relation to the experimental one, of 2.75 eV. On the other hand, this transition energy, calculated less approximately by B a l l h a u s e n, is of 5.38 eV.

In the framework of our model, it is still very difficult to make appreciations about the position of the other bands of the electronic spectrum.

The next problem to approach concerns the relative reactivity of ferrocenylacetylene, dimers and trimers. In this connection, the charge distribution, the stabilisation energy as well as the free valence indices have been calculated.

In all the calculations, a good agreement between the stabilisation energy and the average values of free marginal valences for the monomers and the dimers, in both cases, the complete H ü c k e l calculation (including the whole system) and our simplified model has been observed.

This concordance enabled us to extend the simplified model to the estimation of the same values for trimers. The results of these calculations are given in Table 2.

By comparing the values of the resonance energies with those of the stabilisation energies we have found that the dimer - 1,4 is more stable than the dimer - 1,3 and among the trimers the most stable is 1, 4, 6. It is more likely that the macromolecular structure should be based on the chains of the head — head type and far less on those of the head — tail type. This fact is in agreement with the hypothesis put forward by S a n t o r o v i c i [18], S i m i o n e s c u and Sv. D u m i t r e s c u [4], in connection with the polymerisation of fenylacetylene and its derivatives.

Table 2

*Results Yielded by Hückel OM Calculations for Ferrocenylacetylene : Dimers and Trimers*

| System | Total energy | Resonance energy β | Stabilisation energy pertaining to te monomer β | Stabilisation energy pertaining to the dimer + monomer β | Average *F* marginal |
|---|---|---|---|---|---|
| Monomer | 7α + 8.6519 β<br>20α + 31.1949*)β | 1.6519 | — | — | 0.6851 *)<br>0.6323 |
| Dimer-1,3 | 14α + 17.6869 β<br>40α + 62.7642*) β | 3.6869 | 0.3831 *)<br>0.3744 | — | 0.7440 *)<br>0.7000 |
| Dimer-1,4 | 14α + 17.7773 β<br>40α + 62.9395*) β | 3.7773 | 0.4735 *)<br>0.5467 | — | 0.4963 *)<br>0.4820 |
| Trimer-1,3,5 | 21α + 27.0244 β | 6.0244 | 1.0647 | 0.6856 (1,3) **)<br>0.5952 (1,4) | 0.7777 |
| Trimer-1,4,5 | 21α + 27.1789 β | 6.1789 | 1.2232 | 0.8401 (1,3)<br>0.7497 (1,4) | 0.7633 |
| Trimer-1,4,6 | 21α + 27.2959 β | 6.2959 | 1.3402 | 0.9571 (1,3)<br>0.8667 (1,4) | 0.4967 |
| Trimer-2,3,5 | 21α + 26.8826 β | 5.8826 | 0.9263 | 0.5438 (1,3)<br>0.4534 (1,4) | 0.7816 |

*) Complete Hückel calculation.

**) In regard to the dimer-1, 3 ; 1,4 respectively.

## 4. Conclusions

The application of the simple MO Hückel treatment to ferrocenylacetylene and its oligomers inables us to assert that the model we put forward calling for the utilisation of a reasonable set of parameters,may lead to the same theoretical conclusions as those pertaining to more advanced models.

This fact is also confirmed by the experimental observations that the electronic charge on the metal in ferrocene ranges between — 0.69 eV [5] and + 0.68 eV [10].

As for us, we have obtained on metal a positive charge of about 1. This is in accordance with the observations made by Armstrong and Carroll [16] and with the experimental data obtained by Weinstein and Kopelev [17].

*Received, November 21, 1975*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Organic and*
*Macromolecular Chemistry*

REFERENCES

1. Берлин А. А., Черкашин М. М., Чернишева И. Б., *Химия ацетилена*. Изд. „Наука", М., 1968, 331, 337.
2. Simionescu Cr., Dumitrescu Sv., Lixandru T., Dărîngă M., Simionescu B., Vâţă M., European Polymer Journal, **8**, 719 (1972).
3. Симйонеску Кр., Думитреску Св., Ликсандру Т., Сахини В., Дэрынгэ М., Вайнберг И., Симйонеску Б., Выцэ М., Высокомол. соед., **XVI A**, 1464 (1974).
4. Lixandru T., Dumitrescu Sv., Deneş F., Simionescu B., Vâţă M., Rev. gén. Caoutchoucs Plast., **48**, *2*, 193 (1971).
5. Simionescu Cr., Lixandru T., Mazilu I., Tătaru L., Makromolekulare Chem., **147**, 69 (1971).
6. Simionescu Cr., Lixandru T., Negulescu I., Mazilu I., Tătaru L., Makromolekulare Chem., **163**, 59—74 (1973).
7. Dahl J. P., Ballhausen C. J., Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., **33**, *5*, 1 (1961).
8. Scott D. R., Becker R. S., J. Chem. Phys., **35**, 516 (1961).
9. Green M. L. H., *The Transition Elements*. Methuen & Co Ltd., London, 1968.
10. Шусторович Е. М., Дияткина М. Е., ДАН СССР **128**, 1234 (1959).
11. Ballhausen C. J., *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw Hill, New York, 1962, Ch. 9.
12. Ghirvu C. I., St. cerc. chim., **15**, *11*, 793 (1967).
13. Purcell P., Singer J. A., J. of Chem. a. Eng. Data, **12**, 235 (1967).
14. Streitwieser A. Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. J. Wiley & Sons, Inc., New York-London, 1961, 1965, Ch. II and V.
15. Rosenblum M., Brown N., Popenmeier J., Applebaum M., J. Organometal. Chem., **6**, *2*, 173 (1966).
16. Armstrong A. T., Carroll D. G., Mc Glynn S. P., J. Chem. Phys., **47**, *3*, 1 104 (1967).
17. Вайнштеин Е. Е., Копелев Ю. Ф., Ж. структ. хим., **3**, *4*, 448 (1962).
18. Санторович П. С., Сляпникова И. А., Высокомол. соед., **3** (1961).

## CONSIDERAŢII ASUPRA STRUCTURII ELECTRONICE A FEROCENILACETILENEI ŞI A OLIGOMERILOR SĂI

(Rezumat)

Se fac unele aprecieri asupra structurii electronice a ferocenilacetilenei, dimerilor şi trimerilor săi, folosind metoda MO Hückel.

Datorită numărului mare de electroni în sistem s-a putut considera întreg sistemul numai pentru monomer şi dimeri. Concordanţa datelor obţinute pentru sistemele întregi cu cele obţinue pentru modelul simplificat a permis folosirea acestuia pentru trimeri.

Valorile obţinute pentru distribuţiile de sarcină, energiile de conjugare şi stabilizare, indicii de valenţă liberă, atestă o probabilitate mai mare pentru încatenarea cap—cap în reacţiile de polimerizare.

În ceea ce priveşte spectrul electronic al ferocenilacetilenei şi dimerilor săi, se constată că banda de la lungimea de undă cea mai mare coincide cu cea de la ferocen, fapt ce permite atribuirea acestei benzi unei tranziţii electronice între orbitalele metalului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 547.86

# PHTALAZINIUM-YLURES

## VII. ACTION DU BROMURE DE *P.* BROMO-PHÉNACYLE SUR LA PHTALAZINE

PAR

MARIA CAPROŞU, I. DRUŢĂ et MAGDA PETROVANU

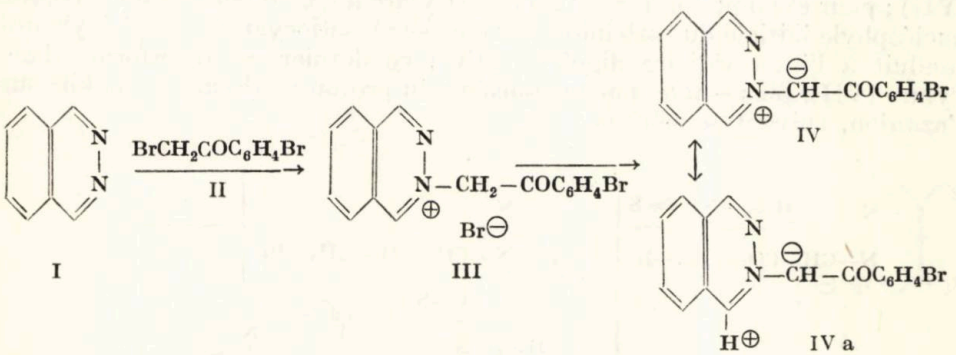
## 1. Introduction

Dans une série de travaux antérieurs [1]... [7] on a étudié l'action de quelques dérivés α-halogéno-carbonyliques sur les dérivés phtalaziniques dans le but de trouver des conditions favorables à l'obtention des phtalazinium-ylures isolables et stables.

Élargissant la gamme des composés α-halogéno-carbonyliques nous avons envisagé, dans le présent travail, d'étudier l'action du bromure de *p.*bromo-phénacyle sur la phtalazine.

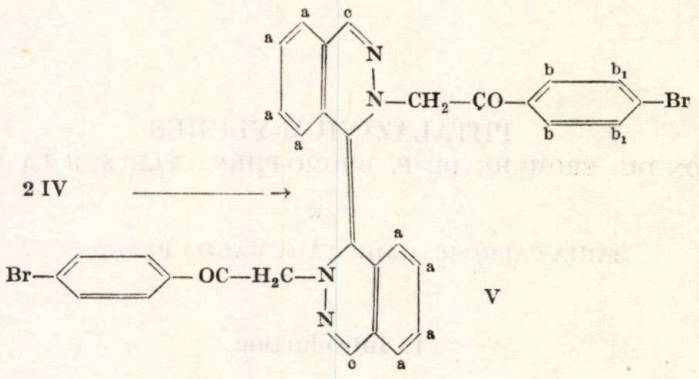
## 2. Résultats et discussions

Pour la synthèse du phtalazinium-*p.*bromo-phénacylure nous avons utilisé la méthode du sel [8]. Ainsi, dans la réaction entre la phtalazine (I) et le bromure de *p.*bromo-phénacyle (II) en milieu chloroformique on obtient le bromure de *p.*bromophénacyle-phtalazinium (III)




Le sel de cycloimmonium (III) conduit, en milieu alcalin acqueux, au phtalazinium-*p.*bromophénacylure (IV) coloré en orange qui se transforme peu à peu, dans un interval de quelques heures, dans un produit jaune à point de fusion élevé (239°C).

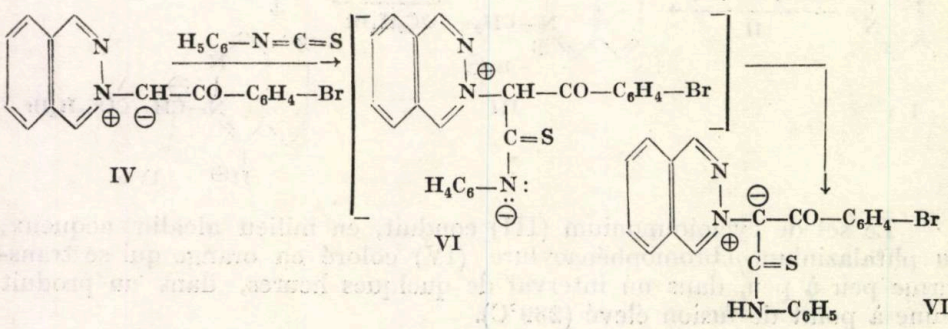
Les analyses chimiques et spectrales indiquent pour le produit d'inactivation du phtalazinium-*p*.bromophénacylure (IV) une structure de trans N, N'- bis - (3.*p*.bromophénacyle) - biphtalazinylidène - (1, 1').




La formation du dimère à double liaison éthylénique a lieu, très probablement, par l'intermède d'un carbène, comme dans le cas de l'inactivation du méthyl-phtalazinium phénacylure [4] et phtalazinium-dibenzoylméthylure [3].

L'instabilité de l'ylure (IV) peut être expliquée par la concentration accentuée de la charge anionique sur le carbon, due à l'effet exercé par l'atome de brome, tandis que la délocalisation de cette charge serait plus favorable à la stabilisation de la molécule.

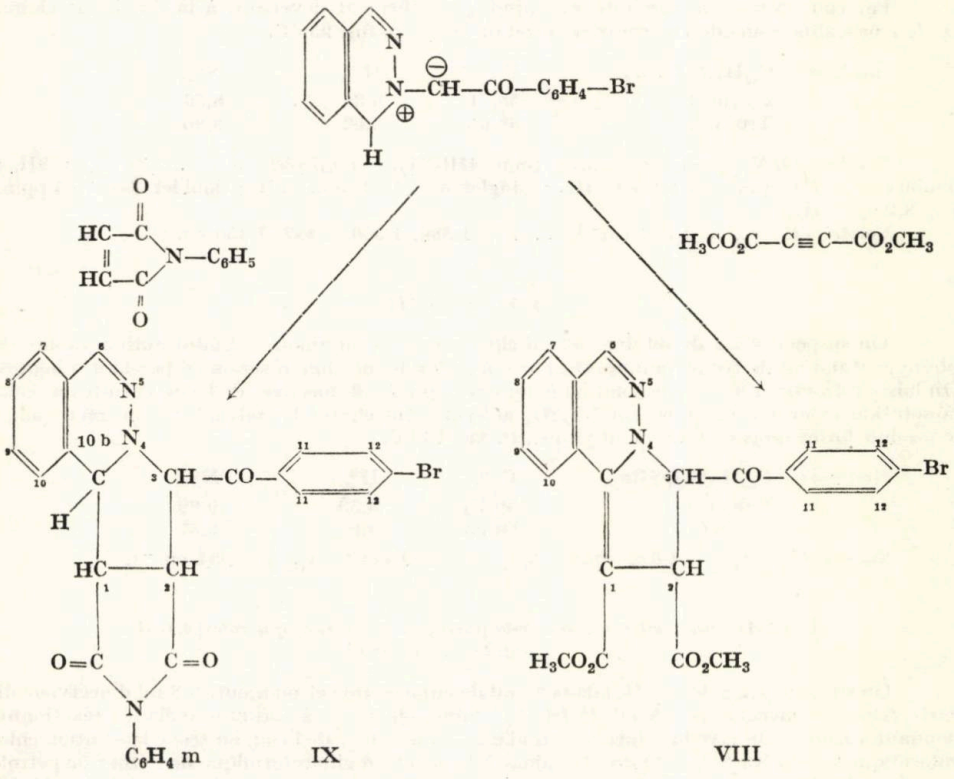
Le caractère fort nucléophyle du carbanion ylurique se manifeste d'ailleurs aussi dans la manière dont se déroule la réaction entre l'ylure (IV) et les hétérocumulènes ; ainsi, si l'on traite le phtalazinium-*p*.bromophénacylure *in situ* par l'isothiocyanate de phényle on obtient le nouvel ylure (VII) ; pour expliquer la formation de cet ylure nous admettons une attaque nucléophyle initiale du carbanion ylurique sur l'isotiocyanate de phényle qui conduit à l'intermédiaire dipolaire (VI) ; ce dernier se transforme dans l'ylure (VII), plus stable, par le transfert du proton méthynique mobile sur l'azanion, suivant le schéma :



La structure du produit (VII) est confirmée par l'analyse chimique et le spectre IR.

Comme tous les cycloimmonium-ylures, le phtalazinium-*p*.bromophénacylure *in situ* admet, à côté d'une structure d'„octet" (IV), une structure de „sextet" (IV a) sans double liaison, capable, par conséquent, de participer à diverses réactions de cycloadditions 1.3. dipolaires.

Ainsi, l'ylure (IV—IV a) traité avec des réactants dipolarophiles tels que l'acétylènedicarboxylate de méthyle ou la N-phényl-maléineimide donne naissance aux produits de cycloadditions (VIII) et (IX).




Les structures des produits de cycloadditions (VIII) et (IX) sont confirmées par les analyses chimiques et spectrales.

## 3. Partie expérimentale

### a) *Bromure de N-p.bromo-phénacyl-phtalazinium (III)*

On dissout 1,3 g (0,01 mol) de phtalazine dans 20 ml de chloroforme et on ajoute une solution de 2,78 g (0,01 mol) de bromure de *p*. bromophénacyle dans 20 ml chloroforme. On porte à reflux le mélange réactionnel pendant 3 heures. On ajoute à la solution de l'éther de pétrole jusqu'à précipitation complète du sel. Cristaux blancs à p. fus. 224°C.

| Analyses : $C_{16}H_{12}N_2OBr_2$ | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculé : | 47,05 | 2,94 | 6,86 |
| Trouvé : | 47,30 | 2,92 | 6,62 |

*Spectre IR* : $\nu_{CO}$ = 1 681 $cm^{-1}$, $\nu_{C=C}$ = 1 610, 1 580, 1 475 $cm^{-1}$.

b) *N,N'-Bis-(3-p.bromophénacyl)-bi-phtalazinylidène-(1,1') (V)*

On ajoute une solution de 1,4 g (0,01 mol) de $K_2CO_3$ dans 15 ml d'eau a une solution contenant 4,08 g bromure de *p.* bromophénacyl-phtalazinium dans 30 ml d'eau. On agite le mélange réactionnel jusqu'à l'apparition d'un précipité orange. On filtre, on lave avec de l'eau et on laisse sécher.

Par conservation le précipité s'éclaircit graduellement devenant, à la fin, jaune claire. On le recristallise dans du chloroforme. Produit jaune, p. fus. 239°C.

| *Analyses* : $C_{32}H_{22}N_4O_2Br_2$ | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculé : | 58,71 | 3,36 | 8,56 |
| Trouvé : | 58,96 | 3,62 | 8,96 |

*Spectre RMN* : singlet $\delta$ = 5,28 ppm $4H(CH_2)$ ; multiplet $\delta$ = 7...7,28 ppm $8H_a$ ; doublet $\delta$ = 7,4 ppm, $j$ = 8,2 cps $4H_b$ ; singlet $\delta$ = 7,49 ppm $2H_c$ ; doublet $\delta$ = 7,85 ppm, $j$ = 8,2 cps $4H_{b1}$.

*Spectre IR* : $\nu_{CO}$ = 1 683 $cm^{-1}$, $\nu_{C=C}$ = 1 580, 1 560, 1 482, 1 450 $cm^{-1}$.

c) *Ylure (VII)*

On suspend 0,7 g de sel dans 40 ml chloroforme et on ajoute 0,2 ml d'isothiocyanate de phényle et 0,3 ml de triéthylamine. On porte à reflux le mélange réactionnel pendant 4 heures. On laisse refroidir et on lave la solution chloroformique 2 ...3 fois avec de l'eau, ensuite on sèche la solution chloroformique sur du $Na_2SO_4$ anhydre. On chasse le solvant et on recristallise le produit formé dans de l'alcool éthylique. P. fus. 189°C.

| *Analyse* : $C_{23}H_{16}N_3OSBr$ | C % | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculé : | 59,76 | 3,59 | 9,09 |
| Trouvé : | 60,05 | 3,92 | 9,57 |

*Spectre IR* : $\nu_{CO}$ = 1 645 $cm^{-1}$, $\nu_{C=C}$ = 1 590 $cm^{-1}$, $\nu_{C=S}$ = 904 $cm^{-1}$.

d) *1,2-Dicarbométhoxy-3-p.bromo-phénacyl-2,3-dihydropyrrolo-[2,1-a]-phtalazine (VIII)*

On suspend 2,2 g de sel (III) dans 30 ml de chloroforme et on ajoute 0,8 ml d'acétylènedicarboxylate de méthyle et 0,8 ml de triéthylamine. On porte à reflux le mélange réactionnel pendant 4 heures. On lave la solution refroidie 2 ... 3 fois avec de l'eau, on sèche la solution chloroformique sur du $Na_2SO_4$ anhydre. On ajout à la solution chloroformique de l'éther de pétrole jusqu'à précipitation complète du produit VIII; on recristallise dans du benzène. P. fus. 134°C.

| *Analyse* : $C_{21}H_{17}N_2O_5Br$ | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculé : | 55,14 | 3,71 | 6,12 |
| Trouvé : | 55,52 | 3,71 | 6,76 |

*Spectre RMN* : $\delta$ = 3,5 ppm $3H(CH_3)$ ; $\delta$ = 3,85 ppm $3H(CH_3)$ doublet $\delta$ = 4,45 ppm $1H_2$, $J_{2,3}$ = 12,6 $H_z$ ; doublet $\delta$ = 5,23 ppm $1H_3$, $J_{3,2}$ = 12,6 $H_z$ ; multiplet $\delta$ = 7,12 ... 7,5 ppm $5H(H_{6-10})$ ; doublet $\delta$ = 7,62 ppm $2H_{11}$, $\delta$ = 8,5$H_z$ ; doublet $\delta$ = 7,8 ppm $2H_{12}$, $J$ = = 8,5 $H_z$.

*Spectre IR* : $\nu_{CO}$ estérique = 1 740 $cm^{-1}$ ; $\nu_{CO}$ estérique $\alpha$, $\beta$ - insaturé = 1 710 $cm^{-1}$ ; $\nu_{CO}$ cétonique = 1 685 $cm^{-1}$ ; $\nu_{C=C}$ = 1 615, 1 586, 1 536, 1 480 $cm^{-1}$, $\nu_{C-O-C}$ = 1 234, 1202, 175, 11 130 $cm^{-1}$.

e) *N-phényl-imide de l'acide-3.p.bromo-phénacyl-10 bH-pyrrolino[2,1a]-phtalazine-1,2-dicarboxylique (IX)*

On dissout 0,7 g de bromure de *p*.bromo-phénacyl-phtalazinium dans 20 ml chloroforme, on ajoute 0,3 g N-phényl-maléineimide in 10 ml chloroforme et 0,3 ml triéthylamine. On porte à reflux le mélange réactionnel pendant 4 ... 5 heures. On lave 2...3 fois la solution refroidie avec de l'eau et on sèche la solution chloroformique sur du $Na_2SO_4$ anh. Il se sépare dans le filtrat un produit blanc cristallin que l'on purifie dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. P. fus. 241°C.

| *Analyse* : | $C_{26}H_{18}N_3O_3Br$ | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé : | 62,40 | 3,60 | 8,40 |
| | Trouvé : | 62,34 | 3,96 | 8,87 |

*Spectre RMN* : triplet $\delta = 3{,}54$ ppm $H_2$, $J = 8$ $H_z$ ; doublet $\delta = 4{,}13$ ppm $H_1$, $j_{1,2} = 8H_z$ ; doublet $\delta = 4{,}56$ ppm $H_3$, $J_{3,2} = 8H_z$ ; $\delta = 5{,}96$ ppm $H_{10b}$ ; multiplet $\delta = 6{,}93...7{,}4$ ppm 10 $H_{(6...10 \text{ et } 5 \text{ Hm})}$ : doublet $\delta = 7{,}57$ ppm $2H_{11}$, $j = 8{,}6$ $H_z$ ; doublet $\delta = 8{,}25$ ppm $2H_{12}$, $j = 8{,}6$ $H_z$.

*Spectre IR* : $\nu_{CO \text{ imide}} = 1\,770$ et $1\,717$ $cm^{-1}$ ; $\nu_{CO \text{ cétonique}} = 1\,688$ $cm^{-1}$ ; $\nu_{C=C} = 1\,580$, $1\,560$, $1\,495$, $1\,450$ $cm^{-1}$.

*Reçue le 30 juin 1976*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Chaire de Chimie Organique*
*et Macromoléculaire*

## BIBLIOGRAPHIE

1. Petrovanu M., Sauciuc A., Gabe I., Zugrăvescu I., Rev. Roum. Chim., **14**, 1 153 (1969).
2. Petrovanu M., Sauciuc A., Zugrăvescu I., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", **XVI**, **s. I** *b*, 65 (1970).
3. Sauciuc A., Druță I., Petrovanu M., Rev. Roum. Chim., **16**, 1 789 (1971).
4. Caproșu M., Petrovanu M., Druță I., Zugrăvescu I., Bull. Soc. Chim. France, *5*, 1834 (1971).
5. Zugrăvescu I., Petrovanu M., Caproșu M., Druță I., Rev. Roum. Chim., **17**, 397 (1972).
6. Petrovanu M., Caproșu M., Zugrăvescu I., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", **XX**, s. I *b*, 183 (1974).
7. Caproșu M., Petrovanu M., Zugrăvescu I., Bul. Inst. polit. Iași, **XXI(XXV)**, *3—4*, s. II, 61 (1975).
8. Kröhnke F., Zecher W., Chem. Ber., **95**, 1128 (1962).

## FTALAZINIU-ILIDE

### VII. Acțiunea bromurei de *p*.brom-fenacil asupra ftalazinei

(Rezumat)

Continuînd cercetările în direcția obținerii de diaziniu-ilide stabile carbon—azot s-au studiat condițiile de obținere și reactivitatea ilidei (IV). Această ilidă conduce, cu izotiocianatul de fenil, la o nouă ilidă (VII) iar prin cicloadiție 3 + 2 dipolară cu acetilendicarboxilatul de metil și N-fenil-melein-imidă conduce la ciclo-aducții (IX) și (VIII).

Prin inactivare ilida (IV) conduce la dimerul (V) cu dublă legătură.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 1–2, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D.C. 677.557 : 54—92

# CONTRIBUTIONS THE TO MODIFICATION OF POLYACRYLONITRILE FIBERS

BY

DOREL FELDMAN, MARIA CIUGUREANU, GH. RUSU and MARTHA CIUBOTARIU

## 1. Introduction

In order to extend the scale of synthetic fibers utilization, numerous investigations were done regarding their modification. There were improved some of dyeing and textile properties, the fibers contraction, pilling and others. The modified fibers can be also used in paper manufacture [1].

In the present paper we have studied some chemical reactions on acrylic fibers and have established some correlations between structural transformations and physical properties. In this way polyacrylonitrile fiber (PAN) (terpolymere-acrylonitrile : vinyl acetate : α methylstyrene) have been used.

This paper presents some results regarding the modification of polyacrylonitrile fibers by alkaline hydrolysis and thermic treatments, or only by application of the last ones.

Further we followed the manner in which the physico-chemical transformations at microstructural level have influenced the hygroscopicity and electrical properties of PAN.

The structural modifications were established by elementary analysis and infrared (IR) spectroscopy.

## 2. Results and Disscusions

### 2.1. Alkaline Hydrolysis and Thermical Treatment

The alkaline hydrolysis of PAN in heterogenous medium was carried out according to [2], [3].

Various concentrations of aqueous solutions were used at the flot ratio 1 : 50.

The elementary analysis of hydrolysed polyacrylonitrile fibers with aqueous solutions of 24% natrium hydroxide (Fig. 1) shows that, while the hydrolysis time increases the nitrogen content decreases from 24.64% to 20.6% and respectively, to 19.6% for 0.5 and 2 hours.

The modification of the nitrogen content can be explained by the hydrolysis of —CN groups to the —COOH ones. The slight decrease of the carbon content from 68.12% to 62.30% after two hours of hydrolysis might

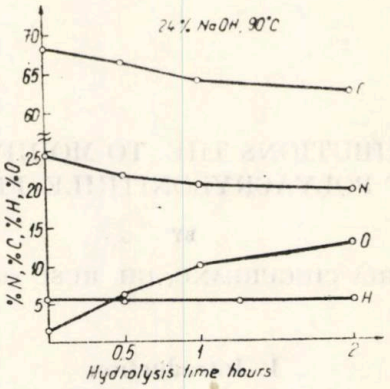



Fig. 1. — The elementary analysis of hydrolysed PAN fibers with aqueous solutions of 24% natrium hydroxide, during 0.5, 1 and 2 hours, at 90° C.

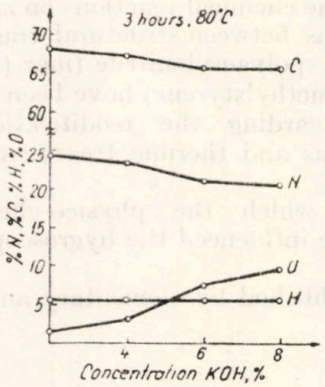



Fig. 2.— The elementary analysis of hydrolysed PAN fibers with aqueous solutions of potassium hidroxide of 4, 6 and 8%, during 3 hours, at 80°C.

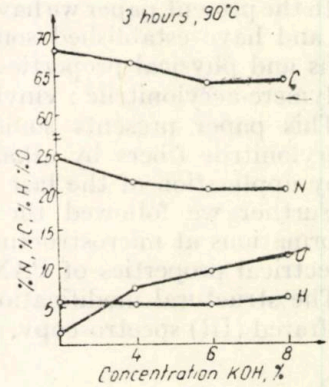



Fig. 3. — The elementary analysis of hydrolysed PAN fibers with aqueous solutions of potassium hidroxide of 4, 6 and 8%, during 3 hours, at 90°C.

be due to the transformation of the $-OCOCH_3$ groups in $-OH$ groups. The strong increase of the oxigen amount from 1.59% in the starting fiber, to 12.63% after two hours of hydrolysis is due probably to the —COOH groups appearance.

The obtained modifications by treatment with aqueous solution of potassium hydroxide of 4, 6 and 8%, during 3 hours at 80°C and 90°C temperature are presented in Figs. 2 and 3.

The IR spectra (Fig. 4) both, in the case of the higher concentrations of alkalies (curve *2*) and in the smaller (curves *3* and *4*) ones, prove the previous data. They exhibit characteristic bands of carboxylic (1 720 $cm^{-1}$, amidic (1 675 $cm^{-1}$) and nitril (2 240 $cm^{-1}$).

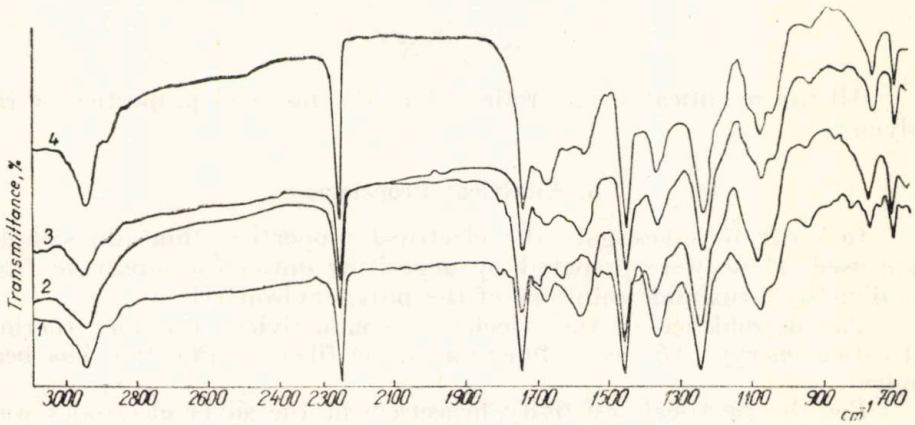



Fig. 4. — The IR spectra of the initial fiber (curve *1*) and of the hydrolysed PAN with higher concentrations of alkalies (curve *2*) and in the smaller ones (curves *3* and *4*).

Following the behaviour of the modified fibers in the above mentioned conditions in regard with the specific solvent (dymethylformamide) one observs a decrease of their solubility, probably due to the crosslinking reactions.

The chemical transformations of the fibers leading to the modification of the hygroscopicity (determined with $NO_3NH_4$) are presented in Fig. 5 [5].

It is obvious that, together with hydrolysis time, in the case of 24% natrium hydroxide, the hygroscopicity increases from 0.43 % (initial fiber) to 0.95% (Fig. 5, curve *1*). In the case of hydrolysis with potassium hydroxide of different concentrations (3 hours at 90° C), the hygroscopicity increases with the hydroxide concentration (Fig. 5, curve *2*). Such behaviour is a consequence of a lower orientation degree and of the appearance of hydrophilic —OH, —COOH or $—CONH_2$ functional groups.

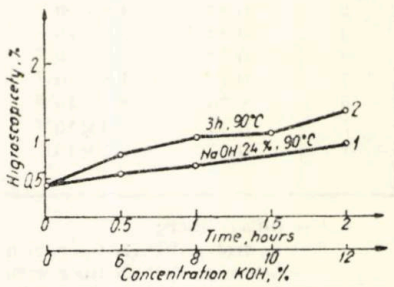
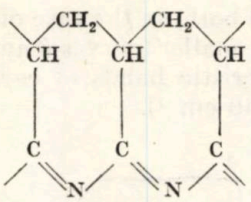



Fig. 5.— The variation of the hygroscopicity of the PAN fiber with the time of hydrolysis and with the hydroxide concentration.

Some investigations upon the thermal treated at 130°C and 160°C temrature, during 6 respectively 3 hours, PAN fibers were also carried out. One remarks that with increasing of the temperature, the fiber changes its coulour to yellow and yellow-brown. This is due to the dehydrogenations in the main chain and both to the appearance of double bonds (up to 140°C) [6], cyclisations with formations of pyridine structures (after 140°C) [7].



All the modifications are reflected in the physical properties of the polymer.

## 3. Electrical Properties

In order to investigate the electrical properties. thin film samples were used. These were prepared by depositing onto glass substrate from the dimethylformamide solutions of the polyacrylonitrile .

The dependence of the electrical conductivity ($\sigma$) and thermal activation energy ($\Delta E$) as a function of the fiber modification has been studied.

For the electrical resistivity measurement the silver electrodes were following the technique described in [9].

**Table 1**

| Nr. crt. | $d$ μm | $\sigma_{20°C}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ | $\Delta T$ °K | $T_s$ °K | $\sigma_1$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ | $\Delta E$ eV |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *1* | 0.53 | $7.5\times10^{-7}$ | 300 ... 360 | — | — | 2.15 |
| *2* | 0.63 | $4.0\times10^{-8}$ | 300 ... 430 | 365 | $2.9\times10^{-11}$ | 2.05 |
| *3* | 0.82 | $5.8\times10^{-7}$ | 300 ... 390 | 360 | $5.5\times10^{-9}$ | 1.15 |
| *4* | 0.54 | $2.5\times10^{-7}$ | 300 ... 420 | 360 | $4.0\times10^{-9}$ | 1.70 |
| *5* | 0.44 | $1.8\times10^{-7}$ | 300 ... 415 | 355 | $4.2\times10^{-9}$ | 1.10 |
| *6* | 0.76 | $8.3\times10^{-8}$ | 300 ... 405 | 360 | $7.1\times10^{-10}$ | 1.35 |
| *7* | 0.45 | $7.4\times10^{-8}$ | 300 ... 425 | 375 | $5.0\times10^{-10}$ | 1.60 |
| *8* | 0.65 | $8.7\times10^{-9}$ | 300 ... 410 | 370 | $2.7\times10^{-11}$ | 2.00 |

*1* — initial fiber ;
*2* — hydrolysed PAN fiber with aqueous solutions of 24% NaOH during 1 hour at 90°C;
*3* — hydrolysed PAN fiber with aqueous solutions of 24% NaOH during 2 hours at 90°C;
*4* — hydrolysed PAN fiber with aqueous solutions of 8% KOH during 3 hours at 90°C;
*5* — hydrolysed PAN fiber with aqueous solutions of 4% KOH during 3 hours at 90°C;
*6* — hydrolysed PAN fiber with aqueous solutions of 8% KOH during 4 hours at 80°C;
*7* — thermal treated PAN fiber during 6 hours at 160°C ;
*8* — thermal treated PAN fiber during 3 hours at 130°C;
$d$ — the film thickness, [μm] ;
$\sigma_{20°C}$ — the electrical conductivity at room temperature ;
$\Delta T$ — the temperature range in which was studied the electrical conductivity ;
$T_s$ — the temperature from which the sample presents the intrinsic conductivity ;
$\delta_1$ — the electrical conductivity at room temperature extrapolated from the dependence $\ln\sigma = f(1/T)$ in the intrinsic domaine.
$\Delta E$ — the thermal activation energy of the electrical conductivity.

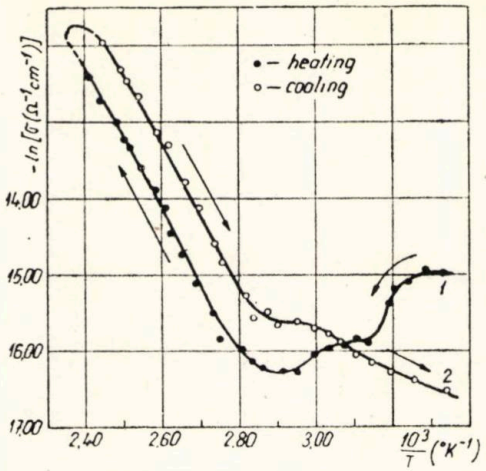



Fig. 6. — The electrical conductivity ($\sigma$) as a function of the temperature $T$, during heat treatment.

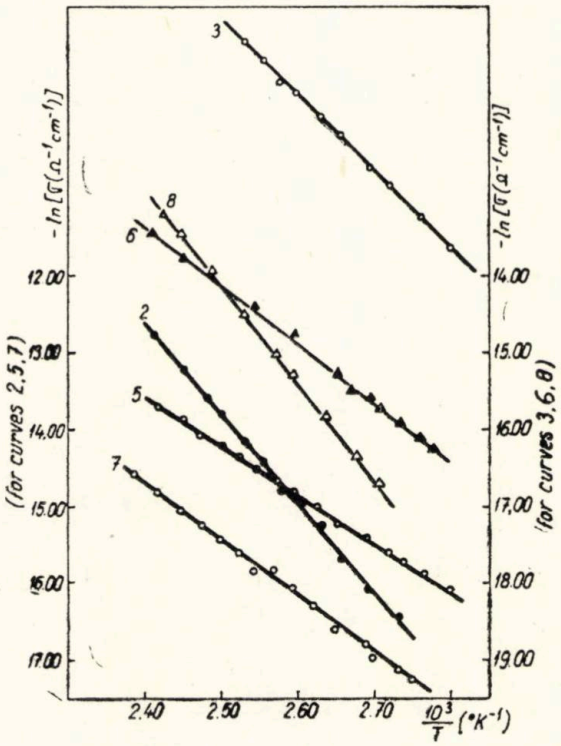
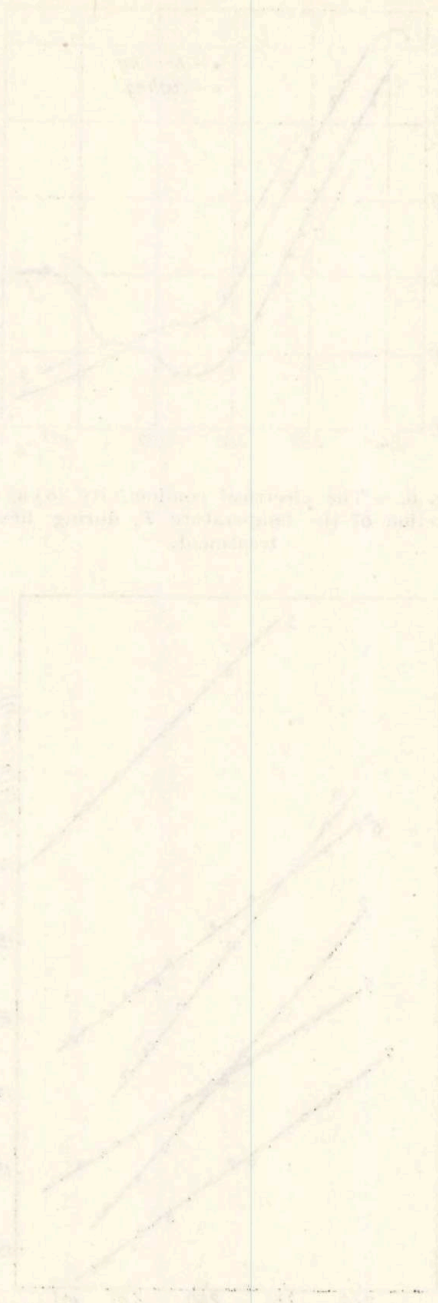



**Fig. 7. — The temperature dependence of the electrical conductivity in the intrinsic domaine ($T > T_s$).**



The film temperature has been determined by an iron — constantan thermocouple. In all performed experiments, the temperature rate was 2.5°C/min.

The metallographic investigation showed that the films prepared from initial fiber and its modified samples have a granular structure. The increase of the film thickness causes an increase of the granule size and a decrease of the electrical resistivity. The similar results were reported for many other semiconducting compounds in thin films [10] ... [13].

In order to get informations about the stability of the film structure, all investigated samples were heated over the temperature ranges, $\Delta T$, showed in the Table 1.

The electrical conductivity $\sigma$ as a function of the temperature $T$ during heat-treatment has been investigated.

For polyacrylonitrile modified by hydrolysis with KOH 8% (3 hours at 90°C), this dependence is given in Fig. 6. It is possible to see (curve *1*) that the electrical conductivity decreases at the beginning with increasing of temperature, probably due to the elimination of the absorbed gases in the film.

It is known that, these factors strongly influence the electrical conductivity of the organic semiconducting compounds in thin films [10] ... [16].

For greater temperatures a liniar dependence of $\ln \sigma$ vs. $1/T$ has been obtained.

At cooling (Fig. 6, curve *2*), the curve has a typical slope for semiconductors. At lower temperatures the electrical conductivity of the sample shows impurity conduction. Starting with $T_s$ temperature, the dependence of the electrical conductivity ($\sigma$) as a function of the absolute temperature ($T$) obeys the usual exponential low :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2KT}\right),$$

where : $\sigma_0$ is a characteristic constant which depends on the semiconducting material, $K$ — Boltzmann constant, $\Delta E$ — thermal activation energy of the electrical conduction.

For the temperatures $T > T_s$ the curves $\ln \sigma = f(1/T)$ have similar slopes during heat-treatment. One may suppose that within this domain the samples are characterized by an intrinsic conduction.

The analysis of the experimental data reveals that the heat treatment causes a modification of the film structure.

The experiments also show that from two to three subsequent heatings and coolings in the temperature ranges $\Delta T$ (Table 1) can be obtained films with structure and a reversible change of the electrical conductivity as a function of the temperature.

For thermal treated samples, the temperature dependence of the electrical conductivity in the intrisic domain ($T > T_s$) is given in Fig. 7. Notation in these figure follows the samples presented in the Table 1 together with their values of the characteristic temperature $T_s$. In this table are also given the values of the thermal activation energy $\Delta E$ for all

investigated compounds. These ranged from 1.10 to 2.10 eV and strongly depend on the thermal and chemical modifications of the fibers.

From $\Delta E$ data we conclude that in the case of the modified fiber by alkaline hydrolysis, the thermal activation energy lowers while both, the hydroxide concentration and its time of action increase.

We suppose that in this case the sample is characterised by a high number of conjugated double bonds in the macromolecular chain.

The presented experimental results are in good agreement with theoretical considerations concerning the electrical conduction of the organic semiconductors [17].

*Received, October 25, 1975*

*Macromolecular Chemistry Institute „P. Poni", Jassy*

## REFERENCES

1. Гутман Б. Б., Янченко Л. Н., Гуревич, *Бумага из синтетических волокон.* Изд. Лесная Промышленность, М., 1971.
2. Gugliemelli L. A., Weaver H. O., Rist C. E., J. Appl. Polymer Sci., **13**, 2007 (1969).
3. Bennet C., Kuniak L., Cellulose Chem. Technol., **7**, 593 (1973).
4. Avram M., Mateescu Gh. D., *Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în Chimia Organică.* Ed. Tehn., Buc., 1966.
5. Mayer V., Ender W., Wurz M., Melliand Textilber., **47**, 653–677 (1966).
6. Decorte A., Textiles chimiques., **21**, *4*, 4 (1971).
7. Аскоров М. А., Банк А. С., *Химическая стабилизация полимеров.* Изд. ФАН Усбекской ССР, Ташкент, 1974.
8. Мадорский С. *Термическая разложение органических полимеров.* Изд. Мир, М., 1967.
9. Русу Г. И., Дисс. Ленинград, 1967.
10. Okomoto Y., Brenner W., *Organic Semiconductors.* Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1964.
11. Gutman F., Lyons L. E., *Organic Semiconductors.* John Wiley, New-York, 1967.
12. Слуцкая В. В., *Тонкие пленки в технике.* ГЭИ, М., 1962.
13. Rusu Gh. I., Phys. Status Solidi, **2**, *4*, 795 (1971).
14. * * * *Органические полупроводники.* Изд. АН СССР, М., 1967.
15. Rusu Gh. I., Oleinek H., Zugrăvescu I., Makromol. Chem., 175 (1974).
16. Rusu Gh. I., Șunel V., Budeanu C. H., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, s. Ib, XX, *2*, 189 (1974).
17. Smith P., *Semiconductors.* Cambridge at Univ. Press, 1962.

## CONTRIBUȚII LA MODIFICAREA FIBRELOR POLIACRILONITRILICE

(Rezumat)

S-a studiat modificarea fibrei PAN prin hidroliză alcalină și tratament termic. S-a urmărit influența transformărilor microstructurale asupra higroscopicității și proprietăților electrice.

Se constată că odată cu creșterea concentrației de hidroxid și a timpului de hidroliză, conductivitatea electrică ($\sigma$) crește.

Coli de tipar 5,25

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică
Iaşi, str. Vasile Alecsandri nr. 6,
sub. cd. nr. 438
REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

1978 MAJ 5

40822

F 1503/2

# BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXIII (XXVII)

Fasc. 3—4

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1977

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS CENTRUM

# BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXIII (XXVII)

Fasc. 3—4

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1977

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. doc. VAL. BLIDARU, prof. dr. doc. N. V. BOȚAN, prof. dr. ing. GH. CAȘLER,
prof. dr. ing. M. GAFIȚANU (președinte), prof. dr. P. MÂLCOMETE,
prof. dr. doc. D. MANGERON, prof. dr. ing. T. SILION,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU, prof. dr. ing. I. VLAD

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. ing. N. ASANDEI
Prof. dr. doc. MAGDA PETROVANU
Prof. dr. doc. RADU TUDOSE

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
ECATERINA IRIMIA (tehnoredactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4 1977

Secția II

# CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

## SUMAR

Pag.

D. P. LAZĂR, Cinetica radicalilor metil captați pe sticlă poroasă Vycor (III) (engl., rez. rom.) . . . . . 7

R. P. VARMA și P. BAHADUR (India), Studii referitoare la tensiunea superficială a săpunurilor de calciu în soluții apoase de metanol (engl., rez. rom.) . . . . . 11

I. HÎNCU, M. MACOVEANU și V. MAZILU, Contribuții la determinarea ariei de deplasare a unui poluant atmosferic (I), (rom., rez. franc.) . . . . . 15

C. IOAN și M. GRINDEA, Studiul polarografic al complexării colorantului Eriocrom violet B (C.I. 15 670) în prezența cromului (III) din amestec apă—alcool (rom., rez. franc.) . . . . . 21

ȘT. UNGUREANU și I. CURIEVICI, Exploatarea economică optimală a unei instalații de evaporare cu trei etaje (engl., rez. rom.) . . . . . 29

I. ENESCU și P. ANDRIEȘ, Calculul termotehnic al unui cuptor rotativ, folosind ca materie primă carbonatul de calciu precipitat, deșeu din industria sodei (rom., rez. franc.) . . . . . 39

MAI VAN TRI (R. S. Vietnam), M. PETROVANU și I. DRUȚĂ, Piridaziniuilide (VIII) (franc., rez. rom.) . . . . . 45

DO NHAT VAN (R. S. Vietnam), E. RUCINSCHI, I. DRUȚĂ și I. ZUGRĂVESCU, Cercetări asupra benzo(*f*)chinoleinium-ilidelor (I) (franc., rez. rom.) . . . . . 51

GH. LUPUȘOR și V. GORDUZA, Coloranți azoici obținuți prin diazotarea N(2,4-dinitro-fenil)-*o*-dianisidinei și cuplarea cu diferite componente de cuplare (rom., rez. engl.) . . . . . 59

GH. BOTEZ, M. GRIGORAȘ, S. IONESCU și M. JALUBA, Peniciline de semisinteză cu resturi morfolino-sulfonil în nucleul fenoxil al moleculei (franc., rez. rom.) . . . . . 65

I. COCÂRLĂ și C. I. GHIRVU, Spectrele electronice ale unor derivați monosubstituiți ai fenantrenului (engl., rez. rom.) . . . . . 69

AL. CAȘCAVAL și I. ZUGRĂVESCU, Săruri de sulfonu (III) (germ., rez. rom.) 75

RECENZII . . . . . 79

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXIII (XXVII), Fasc. 3—4 1977

Section II

## CHEMISTRY and CHEMICAL ENGINEERING

## CONTENTS

Pp.

D. P. LAZĂR, Methyl Radicals Kinetics Trapped on Porous Vycor Glass (III) (English, Romanian summary) . . . . . 7

R. P. VARMA and P. BAHADUR (India), Studies on Surface Tension of Calcium Soaps in Aqueous Methanol (English, Romanian summary) . . . . . 11

I. HÎNCU, M. MACOVEANU et V. MAZILU, Contributions à la détermination de l'aire du déplacement d'un polluant atmosphérique (I) (Romanian, French summary) . . . . . 15

C. IOAN et M. GRINDEA, Étude polarographique de la formation du complexe du colorant Eriochome violett B (C.I.15 670) en présence du chrome (III) dans le mélange eau—éthanol (Romanian, French summary) . . . 21

ŞT. UNGUREANU and I. CURIEVICI, The Optimal Economical Operation of a Triple-effect Evaporator System (English, Romanian summary) . . . 29

I. ENESCU et P. ANDRIEŞ, Calcul thermotechnique d'un four rotatif utilisant comme matière première le carbonate de calcium précipité, déchet de l'industrie de la soude (Romanian, French summary) . . . . . 39

MAI VAN TRI (R. S. Vietnam), M. PETROVANU et I. DRUŢĂ, Pyridazinium-ylures (VIII) (French, Romanian summary) . . . . . 45

DO NHAT VAN (R. S. Vietnam), E. RUCINSCHI, I. DRUŢĂ, et I. ZUGRĂVESCU, Recherches sur les benzo(*f*)quinoléinium-ylures (I) (French, Romanian summary) . . . . . 51

GH. LUPUŞOR and V. GORDUZA, Azo Dyes obtained by Diazotization of N(2,4-Dinitrophenyl)-*o*-Dianisidine and Coupling with different Coupling Components (Romanian, English summary) . . . . . 59

GH. BOTEZ, M. GRIGORAŞ, S. IONESCU et M. JALUBA, Pénicillines de semisynthèse à restes morfolyno-sulfonyl dans le noyau phénoxyl de la molécule (French, Romanian summary) . . . . . 65

I. COCÂRLĂ and C. I. GHIRVU, On the Electronic Spectre of some Monosubstituted Phenantrene Derivtives (English, Roumanian summaary) 69

AL. CAŞCAVAL und I. ZUGRĂVESCU, Sulfoniumverbindungen (III) (German, Romanian summary) . . . . . 75

BOOK REVIEWS . . . . . 79

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XXIII (XXVII), Вып. 3–4 1977

Секция II

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

## СОДЕРЖАНИЕ

Д. П. ЛАЗЭР, Кинетика метилого радикалы замороженые на Викор пористые стекло (III) (англ., рез. рум.) . . . . . 7

Р. П. ВАРМА и Р. БАХАДУР (Индия), Исследование поверхностного напряжения кальциевого мыла в метанолно—водяном растворе (англ., рез. рум.) . . . . . 11

И. ХЫНКУ, М. МАКОВЯНУ и В. МАЗИЛУ, Определения площади передвижения атмосферического загрязнителя (I), (рум., рез. франц.). . . . . 15

К. ИОАН и М. ГРИНДЯ, Полярографическое изучение образования красителя Ериокром-виолетт В (C.I. 15 670) в присутствии хрома (III) в смеси вода—этанол (рум., рез. франц.) . . . . . 21

ШТ. УНГУРЯНУ и И. КУРЬЕВИЧ, Оптимальная экономическая эксплуатации 3-ступенчатой выпарной установки (англ., рез. рум.) 29

И. ЭНЕСКУ и П. АНДРИЕШ, Теплотехнический расчет вращяющейся печи, которая использует как сыре осадочный карбонат кальция, являющейся отходом при фабрикации ’соды (рум., рез. франц.) . . . . . 39

МАЙ ВАН ЧИ (С. Р. Вьетнам), М. ПЕТРОВАНУ и И. ДРУЦЭ, Пиридазиниевые илиды (VIII), (франц., рез. рум.) . . . . . 45

ДО НХАТ ВАН (С. Р. Вьетнам), Е. РУЧИНСКИЙ, И. ДРУЦЭ и И. ЗУГРЭВЕСКУ, Исследования в области бензо(*f*)хинолеиниевых-илидов (I) (франц., рез. рум.) . . . . . 51

Г. ЛУПУШОР и В. ГОРДУЗА, Азойные красители синтезированные при диазотировании N(2,4-динитро-фениль)-*о*-дианисидина и куплирование с разными компонентами (рум., рез. англ.) . . . 59

Г. БОТЕЗ, М. ГРИГОРАШ, С. ИОНЕСКУ и М. ЖАЛУБА, Полусинтетические пенициллины с морфолино-сульфонил-группами, внедренными в феноксильное ядро молекулы (франц., рез. рум.) 65

И. КОКЫРЛЭ и К. И. ГИРВУ, Электронные спектры некоторых производных фенантрена (англ., рез. рум.) . . . . . 69

И. КАШКАВАЛ и И. ЗУГРЭВЕСКУ, Сульфониевые соединения (III) (нем., рез. рум.) . . . . . 75

РЕЦЕНЗИИ . . . . . 79

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 547.024 ; 666

# METHYL RADICALS KINETICS TRAPPED ON POROUS VYCOR GLASS

## III. ISOTHERMAL DECAY

BY

D. P. LAZĂR

## 1. Introduction

The initial amount of trapped methyl radicals, produced following an experimental procedure previously described [1], [2], namely by a 15 min ultraviolet light irradiation of methyl iodide adsorbed at room temperature into the fine pores of a VYCOR glass rod (Corning Glass no. 7 930), was about 5 to 6 $\times 10^{17}$ $\dot{C}H_3$ radicals/m$^2$.

This radical population was large enough to enter into details of methyl radicals both physical and chemical comportments during the sample warm up from liquid nitrogen to room temperature.

The main question, at that point, is reffering to the consumption mode of trapped methyl radicals forming a monolayer on the „inert" surface of the VYCOR glass support, but a satisfactory response was not yet settled.

However, some usefull informations about this problem can be found [3]...[8] but, generaly they refer to the decay of methyl radicals trapped into organic supports like pure methanol, methanol—water or methyl iodide matrices.

There seems to be that irrespective of used matrices nature, at liquid nitrogen temperature methyl radicals decay by a first or approximatively first order mechanism.

As it was pointed out into a previous paper [9], in the case of methyl radicals trapped on an inert surface a planar configuration has been postulated. At liquid nitrogen temperature methyl radicals are planars and undergo rotation about the axis perpendicular on the surface or, it is even believed that at this very low temperature radicals do not move at all. According to some reports, the methyl radicals could have more freedom to move either on the VYCOR surface or into the VYCOR pores.

However, at very low temperatures, methyl radicals are localized on VYCOR surface at specific trapping sites, having their $\pi$ orbitals directed toward these sites. Since the trapping energies (T.E.) are quite different from one trapping site to an other [2], [13] an assymmetry of the $CH_3$

E.P.R. spectrum results. The superposition of all E.P.R. spectra originating from methyl radicals trapped on these three different kinds of specific sites leads to an assymmetric spectrum [9], [12], [13].

## 2. Experimental

VYCOR rodes were prepared following a procedure previously described [1]. A 15 min U.V. photolysis was practiced and a spin density of about 5 to $6 \times 10^{17}$ radicals/m$^2$ was achieved, which is about 10 percent of a monolayer. Samples have been kept for several hours at liquid nitrogen temperature and spin density has been explored every hour. A slightly diminution of the methyl radicals concentration has been ascertained at that temperature (Table 1), what proved a weak reactivity of these radicals at that temperature.

Other working details are given in earlier papers [1], [2].

**Table 1**

*Methyl Radicals Stability at Liquid Nitrogen Temperature*

| Time for thermal equilibrium min | E. P. R. signal intensity, $C_0$ a.u. | Initial methyl radicals concentration, $C_0$ a.u. | $C_0 - C_t$ a.u. | $k_0 \times 10^{-2} = \frac{C_0 - C_t}{t}$ a.u. × min$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 387.50 | 387.50 | — | — |
| 60 | 385.00 | — | 2.50 | 4.17 |
| 120 | 382.60 | — | 4.90 | 4.08 |
| 180 | 380.00 | — | 7.50 | 4.17 |
| 240 | 378.00 | — | 9.50 | 3.96 |
| 300 | 378.00 | — | — | — |
| 360 | 378.00 | — | — | — |

Average $k_0 = 4.09 \times 10^{-2}$ a. u. $\times$ min$^{-1}$

## 3. Discussion

Kineticaly, the methyl radicals decay at liquid nitrogen temperature is a zero order process ($k_0 = 3.96...4.17 \times 10^{-2}$ a.u. min$^{-1}$) and, to all appearances, the rate determining step is basically physical. That poor reactivity of methyl radicals at low temperature can be explained if the geometrical configuration, moving possibilities, energy excess and radical density are fully considered.

Several possibilities can be assumed in order to explain for methyl radicals decay:

1. Radical-atom type recombination of former molecule parteners,

(1) $\dot{C}H_3 + I \rightarrow CH_3I$,

for which $E_a = 0$ Kcal. mol$^{-1}$ and spatialy they are located in the same cell.

2. Methyl radicals can decay also through a H abstraction process,

$$\dot{C}H_3 + CH_3I \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_2I, \quad (2)$$

methyl radicals, as „hot radicals" can easily abstract a H atom from a neighbour unphotolysed methyl iodide molecule but, at very low temperatures this process is energetically quite improbable ($E_a = 102$ Kcal. . mol$^{-1}$). Although this reaction is very likely, methyl radicals being closely surrounded by unphotolysed methyl iodide molecules.

3. Methyl radicals can undergo geminate recombination to produce ethane,

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6, \quad (3)$$

this being an energetically tempting assumption ($E_a = 0$ Kcal. mol$^{-1}$), but geometrical grounds, in connection with the distances between methyl radicals particulary at lower spin densities, put severe restrictions because it is not likely that two trapped methyl radicals to get into direct contact, except if they are accidentaly very closed each other.

It seems that the rate determining step in the methyl radicals decaying process is physical, basicaly consisting of an alteration of planar configuration to an another geometrical arrengement more favourable to the recombination or H abstraction processes (reactions (1) and (2)).

It was experimentaly established that the methyl radicals came to a steady concentration following a four hours thermostatic keeping at —196°C. At that time, the initial amount of methyl radicals became smaller within 2...3 percent. Consequently, a suggestion is promoted, according to not all radicals on the whole posses a planar configuration from the first; about 2...3 percent out of initial radical concentration own a different geometry. probably due to the energy excess confered by the UV light irradiation (32 Kcal. mol$^{-1}$ for „hot" methyl radicals and 21.8 Kcal. mol$^{-1}$ for iodine atom).

The linearity of methyl radicals decay at —196°C proves that those methyl radicals reacting at that temperature, whether they result from the same specific trapping sites, or whether all radicals posses the same position towards their reaction partners.

## 4. Conclusions

Methyl radicals posses, at liquid nitrogen temperature, a weak reactivity which occurs for about four hours time.

Kineticaly, this is a zero order mechanism and it can be mainly assigned to the former iodine molecule parteners recombination (reaction (1)) and, to a lesser extent, to H abstraction (reaction (2)) or, finally, to ethane formation (reaction (3)).

The rate determining step is a physical process consisting of geometrical modification of the former planar configuration of methyl radicals under the influence of the energy excess originated by the UV light photolysis.

About 2...3 percent of the total amount of methyl radicals originated by the UV photolysis can, from the first, posses a nonplanar configuration, more favourable to one of the above indicated reactions (reactions (1)...(3)).

*Received, Mai 12, 1975*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Physical Chemistry*

REFERENCES

1. Lazăr D. P., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, XX, *2*, s. I C, 139 (1974).
2. Lazăr D. P., Bul. Inst. polit. Iași, XXII (XXVI), *3—4*, s. II, 7—15 (1976).
3. Sullivan P. J., Koski W. S., J. Am. Chem. Soc., **85**, 384 (1963).
4. Skelly D. W., Hayes R. G., Hamill W. H., J. Chem. Phys., **43**, 2795 (1965).
5. Turkevich J., Fujita Y., Science, **152**, 1619 (1966).
6. Gesser H. D., Garbutt B., Cohen A., Science, **154**, 381 (1967).
7. Milliken S. B., Johnsen R. H., J. Phys. Chem., **71**, 2116 (1967).
8. Morgan C. U., J. Am. Chem. Soc., **91**, 1599 (1968).
9. Lazăr D. P., Turkevich J., Rev. Roum. Chim., **18**, 537 (1973).
10. Cole T., Pritchard H. O., Davidson N. R., Mc. Conell H. M., Mol. Phys., **1**, 406 (1958).
11. Turkevich J., Fujita Y., Science, **152**, 1619 (1966).
12. Garbutt G. B., Gesser H. D., J. Chem. Phys., **48**, 4605 (1968).
13. Garbutt G. G., Gesser H. D., Can. J. Chem., **48**, 2685 (1970).

## CINETICA RADICALILOR METIL CAPTAȚI PE STICLĂ POROASĂ VYCOR

### III. Dispariția izotermală a radicalilor

(Rezumat)

Radicalii metil s-au obținut prin fotoliza UV la temperatura azotului lichid, a iodurii de metil captată în porii unei baghete de sticlă VYCOR. După obținerea unei anumite cantități de radicali, suficientă pentru efectuarea unui studiu cinetic de lungă durată, s-a urmărit scăderea concentrației radicalilor izotermal, la temperatura azotului lichid. S-a constatat că la această temperatură radicalii metil posedă o reactivitate foarte scăzută, care se manifestă pe parcursul cîtorva ore. Cinetic, procesul de consumare a radicalilor este de ordinul zero și poate fi atribuit, în principal, recombinării foștilor parteneri de moleculă (reacția (1)) și într-o mai mică măsură abstragerii de hidrogen sau formării de etan (reacția (2), respectiv (3)).

Treapta determinantă de viteză este un proces fizic constînd din modificarea geometriei radicalilor planari sub influența excesului de energie conferit de procesul de fotoliză UV.

Circa 2...3% din cantitatea totală de radicali rezultați în urma procesului de fotoliză pot, inițial, să nu posede o configurație planară.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 532.61 ; 668.13

# STUDIES ON SURFACE TENSION OF CALCIUM SOAPS IN AQUEOUS METHANOL

BY

R. P. VARMA and P. BAHADUR

## 1. Introduction

In the previous communications [1], [2] the conductivity and viscosity measurements of calcium soap solutions in aqueous methanol have been used to determine the critical micelle concentration of the soaps. In the present work, the surface tension of calcium soaps in mixed solvents has been determined to study the micelle formation under different conditions and confirm the results obtained from previous measurements [1], [2].

## 2. Materials and Methods

The chemicals have been purified and the soaps solutions prepared by the methods described in the previous communication [1]. The surface tension and density of the soap solutions have been determined by means of stalagmometer and pyknometer, respectively at $40° \pm 0.05°C$. The surface tension results are in dynes/cm.

## 3. Theoretical

The variation of the surface tension of fatty acid solutions with concentration can be represented by Szyszkowski's [3] empirical equation :

$$\frac{\nu}{\nu_0} = 1 - X \ln \frac{C}{Y}, \tag{1}$$

where $\nu$ and $\nu_0$ are, respectively, the surface tension of the solution of concentration $C$ (g. moles/litre) and of the pure solvent and $X$ and $Y$ are constants.

The equation can also be written in the form :

$$\nu = \nu_0 (1 + X \ln Y) - \nu_0 X \ln C. \tag{2}$$

Differentiating (2) with respect to $\ln C$, it follows,

$$\frac{d\nu}{d \ln C} = -X\nu_0 \tag{3}$$

and by substituting in the G i b b's adsorption equation, the adsorption excess, $\tau$ (i.e. the excess concentration of the solute per unit area of the surface) is found to be :

$$\tau = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\nu}{d \ln C} = \frac{X \nu_0}{RT}. \tag{4}$$

If the condition for applicability of the equation is assumed to represent a complete layer, the area $A$ occupied by each mole in the surface is equal to $1/T$:

$$A = \frac{RT}{X \nu_0}. \tag{5}$$

## 4. Results and Discussion

The surface tension, $\nu$, of soap solutions in aqueous methanol of varying composition (V/V) decreases with an increases in concentration of soap which may be due to the increasing size of the micelles. The ag-

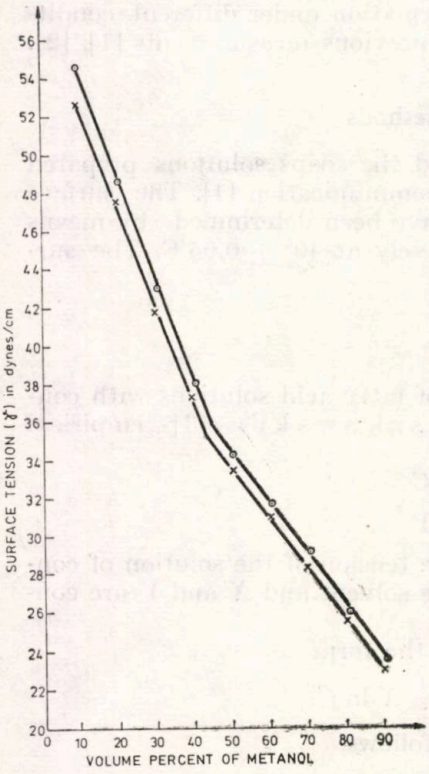



Fig. 1. — Surface tension vs. volume percent of methanol : x — 0.05 M cal. valerate ; ⊙ — 0.005 M cal. valerate.

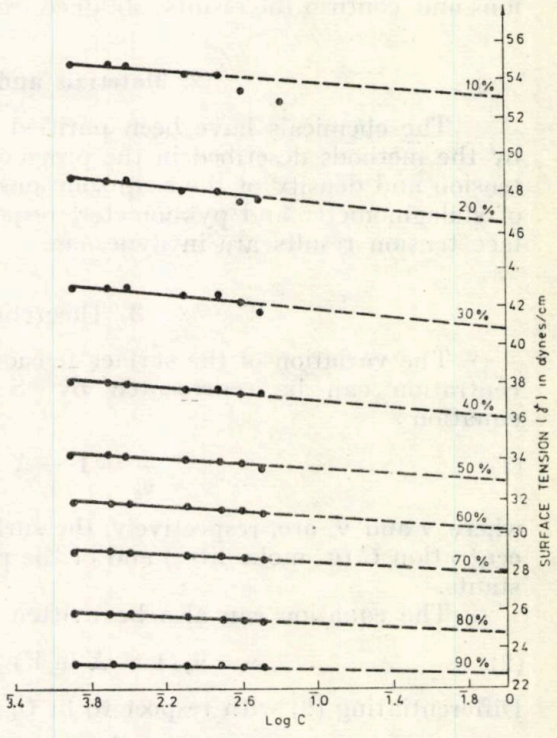



Fig. 2. — Surface tension vs. log $C$ for cal. valerate — water — methanol system.

gregation of the soap molecules increases with the increase in concentration of soap and thus results in the increase in the size of the micelles. The plots of $\nu$ vs. concentration of soap (g. moles/l), $C$, show a sharp change in the surface deficiency of the soap at a definite concentration of soap, 0.010 M for valerate and caproate. However, the plots of $\nu$ vs. $C$ for caprylate are linear for all the solvent compositions. It may be pointed out that the CMC is independent of methanol concentration in the solvent and the results are in accordance with the values obtained from conductivity and viscosity measurements.

The surface tension of the soap solutions also shows a decrease with the increase in the volume percent of methanol in the system. The decrease may be due to the increasing size of the micelles as the alcohol is also incorporated in the micelles. The surface tension of the soap solutions at first decreases rapidly ( < 50%) and then slowly with increase in concentration of methanol. The plots (Fig. 1) of surface tension vs. volume percent of methanol show a change at about 60% methanol concentration which may be due to the change in the nature of the micelles formed in the soap solutions. A similar change in behaviour has also been observed in the studies of other properties. It has been suggested that hydrophilic oleomicelles are formed below 60% methanol concentration and the change in the nature of the micelles from hydrophilic oleomicelles to lipophilic hydromicelles (according to the classification of the micelles by Schulman and Riley [4]) takes place at about 50% methanol concentration.

The plots of the surface tension, $\nu$, vs. the logarithm of the concentration of soap, log $C$, are linear and therefore it is in agreement with Szyszkowski's empirical equation [3]. The values of $X$, $A$ and $Y$ have been calculated from the plots of $\nu$ vs. log $C$ (Fig. 2) and are summarised in Tables 1...3. It may be pointed out that the values of $X$ are independent of the methanol concentration in the system but depend to some extent on the chain length of the soap. Therefore, the surface areas covered by 1 g mole of the soap depends only on the surface tension of aqueous methanol. The increase in the concentration of methanol decreases the surface tension of the solvent mixture, $\nu_0$, so it results in the increase in surface area covered by 1 g mole of the soap. This increase in the surface area

**Table 1**

*Values of $X$*

| Vol. % of methanol | Valerate | Caproate | Caprylate |
|---|---|---|---|
| 10 | 0.008 | 0.008 | 0.005 |
| 20 | 0.009 | 0.009 | 0.005 |
| 30 | 0.010 | 0.010 | 0.006 |
| 40 | 0.011 | 0.011 | 0.007 |
| 50 | 0.011 | 0.011 | 0.008 |
| 60 | 0.011 | 0.011 | 0.007 |
| 70 | 0.009 | 0.009 | 0.006 |
| 80 | 0.008 | 0.008 | 0.005 |
| 90 | 0.008 | 0.008 | 0.005 |

**Table 2**

*Values of area $\times 10^{-10}$ cm$^2$*

| Vol. % of methanol | Valerate | Caproate | Caprylate |
|---|---|---|---|
| 10 | 5.99 | 5.99 | 9.98 |
| 20 | 5.99 | 5.99 | 9.99 |
| 30 | 5.99 | 6.00 | 9.98 |
| 40 | 5.99 | 6.00 | 9.98 |
| 50 | 8.38 | 8.38 | 9.98 |
| 60 | 9.40 | 9.40 | 11.99 |
| 70 | 9.98 | 9.98 | 14.98 |
| 80 | 11.99 | 12.00 | 19.97 |
| 90 | 14.98 | 14.98 | 29.95 |

may be due to the fact that the alcohol is also incorporated in the soap micelle. Table 2 reveals that the area occupied by caprylate micelle is much higher than valerate and caproate. This difference may be due to the increase in the size of the micelles with the increase in the chain length of the soap. It has also been observed that the area $A$ remains almost constant below 60% methanol and then increases with further increase in methanol concentration which again confirms that the change in the nature of the micelles occurs at about 60% methanol.

Table 3

*Values of* $Y \times 10^3$

| Vol. % of methanol | Valerate | Caproate | Caprylate |
|---|---|---|---|
| 10 | 2.20 | 2.21 | 0.84 |
| 20 | 3.45 | 3.44 | 1.71 |
| 30 | 6.00 | 6.01 | 2.95 |
| 40 | 9.03 | 9.04 | 4.96 |
| 50 | 9.10 | 9.09 | 10.00 |
| 60 | 12.80 | 12.79 | 9.48 |
| 70 | 11.33 | 11.35 | 8.41 |
| 80 | 12.82 | 12.80 | 3.63 |
| 90 | 11.45 | 11.48 | 1.26 |

It is observed that the values of $Y$ (Table 3) for soap solutions above 50% methanol are much higher than the corresponding values for solutions containing methanol below 60%. This may be due to the fact that $Y$ depends on the nature of the micelles formed in soap solutions in mixed solvents. The large difference in the values of $Y$ (below and above 60% methanol) suggests that the change in the nature of the micelles takes place at about 60% methanol concentration.

Therefore, there is justification in applying the Szyszkowski's empirical equation to find the size and nature of the micelles formed in soap solutions in aqueous methanol. It has been observed that the constant $X$, suggests the size and $Y$ depends on the nature of the micelles formed in mixed solvents.

*Acknowledgement.* We appreciate the advice given by K.N. Mehrotra and facilities provided by the college authorities.

*Received, October 2, 1975*

*D. A. V. College, Muzaffarnager, India*

REFERENCES

1. Varma R. P., Bahadur P., Cell. Chem. Technol., 8, 27 (1974).
2. Varma R. P., Bahadur P., J. Am. Oil Chemist's Soc., 51, 545 (1974).
3. Szyszkowski B., Z. Phys. Chem., 64, 385 (1908).
4. Schulman J. H., Riley D. P., J. Colloid. Sci., 3, 383 (1948).

## STUDII PRIVIND TENSIUNEA SUPERFICIALĂ A SĂPUNURILOR DE CALCIU ÎN SOLUȚII APOASE DE METANOL

(Rezumat)

Comportarea chimică coloidală a săpunurilor de calciu în soluție apoasă de metanol a putut fi stabilită cu ajutorul rezultatelor privind tensiunea superficială, folosind ecuația empirică (1) a lui Szyszkowski.

S-au calculat valorile constantelor $X$, $Y$ și aria ocupată de fiecare mol pe suprafață, $A$. Constanta $X$ s-a găsit aproape independentă de concentrația metanolului în amestec de solvenți, dar dependentă într-o oarecare măsură de lungimea catenei din săpun. Valorile lui $Y$ și $A$ indică o schimbare evidentă la o concentrație de 60% metanol ceea ce confirmă faptul că schimbarea în natura micelelor are loc la o concentrație de 60% metanol.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 551.57 ; 546.81

# CONTRIBUȚII LA DETERMINAREA ARIEI DE DEPLASARE A UNUI POLUANT ATMOSFERIC (I)

DE

IANCU HÎNCU, MATEI MACOVEANU și VIRGINIA MAZILU

## 1. Introducere

Poluarea atmosferei de către diverse substanțe, mai mult sau mai puțin nocive, a devenit tot mai evidentă ca urmare a dezvoltării industriei chimice în particular și a celorlalte industrii în general.

Datele statistice arată că în ultimul secol atmosfera a fost poluată cu milioane de tone de diferite substanțe [1], [2]. Așa cum se știe, cantitățile de substanțe evacuate în atmosferă devin parte integrantă a acesteia și pot provoca efecte dăunătoare în nenumărate sectoare de activitate.

Scopul acestei lucrări este de a prezenta o metodă de estimare a ariei de deplasare a unui poluant în funcție de dinamica atmosferei, în acest mod fiind posibil să se facă aprecieri asupra dezvoltării ulterioare a acesteia din punct de vedere urban, turistic, agrar sau industrial.

## 2. Partea experimentală

Pentru scopul urmărit, în municipiul Iași a fost stabilită o zonă de studiu cu zece puncte de recoltare [3] în care s-a cercetat timp de un an variația concentrației plumbului provenit din gazele de eșapament și în măsură mai mică de la o uzină care folosea compuși cu plumb ca plastifianți. Procedeul și dispozitivele de recoltare, precum și metodele de analiză au fost cele date în [3].

Variația concentrației plumbului în cele zece puncte de recoltare, exprimată în unități convenționale, este prezentată în tabelul 1.

În tabelul 2 sînt conținute datele privind dinamica atmosferei în municipiul Iași.

S-a stabilit că există o concordanță satisfăcătoare între datele meteorologice măsurate în zona de studiu aleasă de noi, în raport cu valorile prezentate în tabelul 2.

## 3. Interpretarea datelor

Perimetrul reținut pentru studiu are o suprafață neglijabilă în raport cu aceea a municipiului Iași, astfel că se poate considera întreaga zonă drept o sursă punctiformă, continuă, de poluare cu plumb.

**Tabelul 1**

*Variația concentrației plumbului în cele zece puncte de recoltare, exprimată în unități convenționale*), în perioada ianuarie—decembrie 1972* (fiecare valoare reprezintă concentrația medie a plumbului în luna și punctul respectiv de recoltare)

| Punctul de recoltare \ Luna | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *1* | 0,0 | 0,0 | 10,0 | 15,2 | 12,2 | 2,0 | 0,0 | 3,0 | 10,0 | 12,0 | 12,2 | 6,9 |
| *2* | 3,6 | 6,0 | 21,6 | 0,0 | 2,0 | 0,0 | 0,0 | 2,0 | 8,0 | 8,0 | 2,0 | 4,8 |
| *3* | 0,0 | 0,0 | 2,0 | 0,0 | 2,0 | 8,0 | 0,0 | 6,0 | 2,0 | 2,0 | 0,0 | 2,0 |
| *4* | 0,0 | 34,0 | 1,2 | 0,0 | 8,0 | 7,0 | 0,0 | 7,0 | 16,0 | 14,0 | 8,0 | 5,5 |
| *5* | 12,0 | 34,0 | 20,0 | 19,0 | 20,0 | 14,0 | 14,0 | 14,0 | 14,0 | 20,0 | 19,0 | 20,0 |
| *6* | 6,0 | 6,0 | 20,0 | 25,0 | 25,0 | 20,0 | 14,0 | 25,0 | 28,0 | 14,0 | 14,0 | 23,0 |
| *7* | 0,0 | 18,0 | 14,0 | 19,0 | 19,0 | 20,0 | 32,0 | 28,0 | 28,0 | 14,0 | 14,0 | 17,6 |
| *8* | 12,0 | 0,0 | 3,0 | 3,0 | 7,0 | 7,0 | 14,0 | 13,0 | 10,0 | 18,0 | 5,0 | 10,0 |
| *9* | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,6 | 3,6 | 4,0 | 4,0 | 3,6 | 3,6 | 5,0 | 5,0 | 2,9 |
| *10* | 3,6 | 18,0 | 3,6 | 0,0 | 3,6 | 3,6 | 4,0 | 4,0 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 4,0 |

*) 1 unitate convențională = 1 u.c. = 0,1 CMA ; CMA — concentrația maximă admisă în atmosferă, pentru plumb (mg Pb/m$^3$/24 ore).

**Tabelul 2**

*Dinamica atmosferei la Iași ; date obținute la stația meteorologică Iași-Aeroport în perioada 1961—1970*

| Direcție / Anotimp | Frecvența vînturilor [%] | | | | | | | | Calm atmosferic [%] | Viteza medie a vîntului [m/s] | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | N | NE | E | SE | S | SV | V | NV | | N | NE | E | SE | S | SV | V | NV |
| Iarnă | 5,3 | 4,0 | 18,1 | 7,6 | 2,6 | 3,6 | 6,4 | 30,0 | 22,4 | 6,2 | 3,8 | 4,6 | 5,8 | 4,8 | 3,4 | 3,8 | 7,4 |
| Primăvară | 9,5 | 5,5 | 13,9 | 9,3 | 6,5 | 5,5 | 7,9 | 24,6 | 17,3 | 6,1 | 4,2 | 4,3 | 5,9 | 6,5 | 4,2 | 3,6 | 7,0 |
| Vară | 8,4 | 3,7 | 6,4 | 5,9 | 6,1 | 5,6 | 10,9 | 26,3 | 26,7 | 4,7 | 3,3 | 3,3 | 4,7 | 5,2 | 3,7 | 3,3 | 5,9 |
| Toamnă | 6,4 | 3,5 | 17,4 | 8,8 | 6,0 | 5,4 | 6,8 | 19,5 | 26,2 | 4,9 | 2,9 | 3,4 | 4,9 | 5,0 | 3,1 | 3,3 | 6,0 |
| Anual | 7,4 | 4,2 | 13,9 | 7,9 | 5,3 | 5,0 | 8,0 | 25,1 | 27,2 | 5,5 | 3,5 | 3,9 | 5,3 | 5,4 | 7,6 | 3,5 | 6,6 |

S-a calculat valoarea medie a concentraţiei în plumb pentru fiecare anotimp obţinîndu-se următoarele valori :

(1) iarna = 8,3 u.c., (2) primăvara = 9,4 u.c.,

(3) vara = 9,1 u.c., (4) toamna = 10,5 u.c.

Dacă se raportează aceste valori la 1 $m^3$ aer şi 1 sec., rezultă :

(5) iarna = $9{,}0 \cdot 10^{-5}$ u.c./s, (6) primăvara = $10 \cdot 10^{-5}$ u.c./s,

(7) vara = $10 \cdot 10^{-5}$ u.c./s, (8) toamna = $12 \cdot 10^{-5}$ u.c./s.

Concentraţiile găsite sînt situate sub valorile maxime admise.

Datele meteorologice concentrate în tabelul 2 pot fi reprezentate grafic după o metodă a rozei vînturilor predominante dintr-un loc dat — în cazul studiat municipiul Iaşi — propusă de către I. G u g i u m a n [4], şi adaptată în vederea folosirii ei într-un studiu de poluare. Această metodă recomandă utilizarea rozei vînturilor în care frecvenţa şi viteza medie a acestora sînt considerate la valorile numerice reale, dar exprimate în cm, iar calmul atmosferic este exprimat în $cm^2$ (fig. 1).

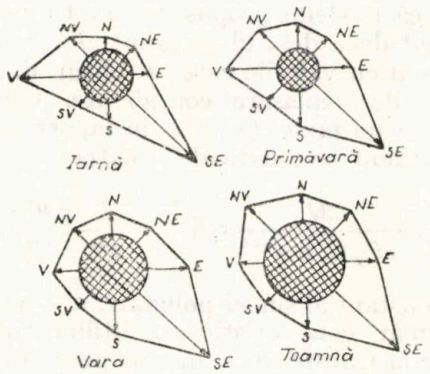



Fig. 1. — Deplasarea poluantului studiat, în funcţie de frecvenţa vînturilor (%) şi calmul atmosferic (%), conform metodei rozei vînturilor (G u g i u m a n); cantitatea de poluant [X] este exprimată în u.c. $10^5$/s.

Folosind tipul de reprezentare a dinamicii atmosferice sub formă de roză a vînturilor şi considerînd sursa poluantului în centrul său, se pot face aprecieri cu privire la aria de deplasare a unui poluant precum şi a direcţiei de deplasare a acestuia.

Metoda G u g i u m a n nu indică însă gradul de dispersie cantitativă a substanţei poluante evacuate în atmosferă. Din această cauză se poate avansa părerea că pentru poluantul urmărit, în cazul considerat plumbul, sistemul grafic al rozei vînturilor alcătuit după metoda G u g i u m a n trebuie completat cu ecuaţiile care descriu dispersia cantitativă a acestuia pe principalele direcţii ale vînturilor. Aceste ecuaţii ţin

seama de frecvența vînturilor în fiecare anotimp, deci și de calmul atmosferic care indică procentajul cantitativ de poluant care va impurifica zonele limitrofe sursei. Aceste ecuații sînt de forma :

$$[X] \cdot (\%N + \%NE + \%E + \%SE + \%S + \%SV + \%V + \%NV + \%CA) = [X], \tag{9}$$

unde : $[X]$ — cantitatea de poluant evacuată de sursă într-un timp dat, %N, %NE etc. — frecvența vîntului pe direcția respectivă, %CA — calmul atmosferic.

Deoarece s-a considerat sursa de poluare drept centru al rozei vînturilor, termenii ecuației (9) sînt cei care vor indica cantitățile de poluant pe o anumită direcție, fără a putea preciza însă distribuția concentrațiilor poluantului pe o direcție dată. Din această cauză s-a recurs la folosirea unui model capabil să descrie cel mai bine distribuția poluantului într-un punct oarecare, de coordonate $x$, $y$, $z$.

În literatura de specialitate au fost propuse o serie de modele ca de exemplu acela al lui Bosanquet și Pearson [5], care se bazează pe teoria transferului de masă și cel al lui Sutton [6], care utilizează metode statistice.

S-a considerat că modelul propus de Sutton corespunde cel mai bine studiului efectuat dacă debitul constant al sursei poluante va fi înlocuit în relația de calcul cu valorile care se obțin din ecuația (9) și care corespund direcțiilor de deplasare considerate. Conform acestui model concentrația medie într-un punct $(x, y, z)$ în raport cu o sursă punctiformă de poluant emis continuu este dată de ecuația :

$$\psi(x, y, z) = \frac{2Q}{\pi C_y C_z \bar{u} x^{2-n}} \exp\left[ -\frac{1}{x^{2-n}} \left( \frac{y^2}{C_y^2} + \frac{(z-H)^2}{C_z^2} \right) \right], \tag{10}$$

unde : $Q$ — debitul constant al sursei poluante, $\bar{u}$ — viteza medie a vîntului, $n$, $(0 < n < 1)$ — număr caracteristic condițiilor meteorologice, care se determină plecînd de la transferul de impuls pe verticală, $C_y$ și $C_z$ — parametri care depind de turbulența atmosferei.

Din ecuația (10) se observă că la sol $(z = 0)$ concentrația este maximă în punctul $y = 0$ și $x = x_{0max}$.

Considerînd coeficienții $C_y$ și $C_z$ constanți, distanța $x_{0max}$ la care se realizează concentrația maximă la sol este dată de relația

$$x_{0max} = \left( \frac{H}{C_z} \right)^{2/2-n}. \tag{11}$$

În acest punct concentrația are expresia :

$$\psi_{0max} = \frac{2Q}{e\pi \bar{u} H^2} \left( \frac{C_z}{C_y} \right). \tag{12}$$

Pentru rezolvarea ecuațiilor (11) și (12) au fost folosite, în cazul studiat, următoarele date : $H = 7$ m, $\bar{u}$ — dat în tabelul 2 funcție de direcție și anotimp, $C_y = C_z = 0{,}041$ și $n = 0{,}2$, conform indicațiilor din [7]. Cu

ajutorul acestor date s-a stabilit faptul că gradul maxim de poluare la sol, indiferent de anotimp și direcție, este atins la o distanță de sursă, $x_{0max} = 356$ m.

În tabelul 3 sînt prezentate valorile concentrațiilor maxime ale poluantului la distanța $x = x_{0max}$. Datorită faptului că valorile lui $Q$, corelate cu frecvența vînturilor și cu viteza medie a acestora pe direcții și anotimpuri, sînt diferite, rezultă că și valorile concentrației maxime a poluantului la distanța $x = x_{0max}$ sînt de asemenea diferite.

**Tabelul 3**

*Concentrația maximă a poluantului la sol,* ($\psi_{0max}$) *, funcție de dinamica atmosferei și anotimp* ($10^{10}$ u.c.)

| Direcție / Anotimp | N | NE | E | SE | S | SV | V | NV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Iarnă | 23 | 45 | 72 | 173 | 36 | 45 | 168 | 56 |
| Primăvară | 47 | 62 | 104 | 167 | 74 | 62 | 154 | 75 |
| Vară | 55 | 72 | 157 | 212 | 85 | 53 | 92 | 59 |
| Toamnă | 68 | 99 | 117 | 186 | 74 | 68 | 292 | 102 |

Se observă că introducerea factorului $Q$, calculat după metoda propusă (ecuația (9)), în cadrul modelului lui S u t t o n, prezintă avantajul că ține seama, în calculul dispersiei poluantului, și de dinamica atmosferică (frecvența și direcția vînturilor precum și calmul atmosferic).

Considerînd diferite valori pentru $x$, $y$ și $z$ se poate stabili ușor distribuția poluantului în atmosfera din jurul sursei studiate. Verificarea experimentală a concentrațiilor maxime, pe diferitele direcții, în punctul $x = x_{0max}$, nu a fost posibilă din motive obiective.

## 4. Concluzii

1. La amplasarea unei zone de interes industrial, agrar, turistic, urban etc., trebuie să se țină seama de direcția, aria de deplasare și gradul de dispersie al poluanților atmosferici funcție de distanța pe care o străbat și de dinamica atmosferei.

2. Pentru calculul acestor valori s-a utilizat roza vînturilor propusă de G u g i u m a n și modificată în mod adecvat, iar valorile obținute au fost introduse în modelul lui S u t t o n, care nu ținea cont de unele elemente deosebit de importante ale dinamicii atmosferei ca frecvența și direcția vînturilor precum și calmul atmosferic.

3. Metoda prezintă avantajul unui calcul rapid și în același timp sugestiv, dacă rezultatele se compară cu concentrațiile maxime admise ale unui poluant într-o zonă dată.

4. Metoda propusă a fost verificată cu ajutorul datelor experimentale care au arătat, în cazul studiat, că direcția predominantă de depla-

sare a poluantului, funcție de caracteristicile dinamicii atmosferice, pentru municipiul Iași, este sud-est.

*Primită la 23 ianuarie 1976*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de inginerie chimică*

## BIBLIOGRAFIE

1. Sbera N., *Prevenirea și combaterea poluării atmosferei în industria chimică și petrolieră.* Caiet T-37, sept. 1970.
2. *** Pollution atmosphérique, **11**, *12*, 85 (1969).
3. Hîncu I., Enescu I., Macoveanu M., Mazilu V., Bul. Inst. polit. Iași, **XIX (XXIII)**, *1—2*, s. II, 65 (1973).
4. Gugiuman I., Rev. Roum. Géol., Géophys. et Géographie, **20**, 151 (1976).
5. Bosanquet Ch., Pearson J. L., Trans. Faraday Soc., **32**, 1249 (1936).
6. Sutton O. G., *Atmospheric Turbulence.* Methuen, London, 1955, 111.
7. Détrie J. P., Jarrault, *La pollution atmosphérique.* Dunod, Paris, 1969, 212 și 228.

## CONTRIBUTIONS À LA DÉTERMINATION DE L'AIRE DU DÉPLACEMENT D'UN POLLUANT ATMOSPHÉRIQUE

(Résumé)

On propose une amélioration de la méthode graphique de Gugiuman et du modèle mathématique de Sutton, concernant la distribution d'un polluant situé dans un certain point. Les résultats obtenus ont été corrélés avec des déterminations expérimentales dans une zone de référence de la municipalité de Jassy. La méthode proposée, par rapport aux méthodes mentionnées, permet à obtenir des résultats à partir des éléments essentiels de la dynamique atmosphérique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 545.22 ; 667.212

# STUDIUL POLAROGRAFIC AL COMPLEXĂRII COLORANTULUI ERIOCROM VIOLET B (C. I. 15 670) ÎN PREZENŢA CROMULUI (III) DIN AMESTEC APĂ — ALCOOL*)

DE

CORNELIA IOAN şi MIŞILIM GRINDEA

## 1. Introducere

Coloranţii azoici care pot forma complecşi cu metale ca nichel, crom, cobalt, cupru sînt derivaţi de *o, o'*-dihidroxi, *o*-hidroxi-*o'*-carboxi sau *o*-hidroxi-*o'*-aminoazo. Metalizarea unor astfel de coloranţi a fost urmărită de J. Jarkovsky şi J. Z. Allan [9] prin cromatografie pe hîrtie. O recenzie a lucrărilor referitoare la studiul polarografic al acestor complecşi o face G. W. Latimer [10]. F. Wolf şi colaboratorii [13] sintetizează mai mulţi complecşi şi-i studiază polarografic. Se pune în evidenţă faptul că şi în complex grupa azo este polarografic activă şi prin reducere formează o treaptă bine conturată la un potenţial mai negativ cu aproximativ 120 mV decît cel al colorantului necomplexat.

Pe această bază, într-un număr mai mare de lucrări [12], [6], [5], [11] se arată posibilitatea dozării polarografice a unor metale ca aluminiu, galiu, thoriu, uraniu şi a lantanidelor din complecşii lor de tip 2 : 1 cu colorantul Ericorom violet B (C. I. 15 670). Lucrările prezintă un interes analitic deosebit permiţînd determinarea unor cantităţi de metale de ordinul microgramelor. Folosind metoda de analiză spectrofotometrică, potenţiometrică şi polarografică, E. Coates şi B. Rigg [4] determină constantele de stabilitate a unora din complecşii acestui colorant şi arată necesitatea unui studiu cinetic al complecşilor colorant—crom (III), pentru elucidarea naturii exacte a reacţiei ce are loc în procesul de cromare.

Un studiu referitor la interacţiunea colorant—crom (III) a fost efectuat de F. R. Hartley [7] şi E. Coates şi B. Bigg [3], care pun în evidenţă capacitatea redusă de complexare a cromului (III) în comparaţie cu cromul (VI).

Complecşi de tipul 1 : 1 şi 2 : 1 au fost găsiţi şi separaţi cromatografic [1] dar polarografic aceste două tipuri de complecşi nu s-au putut separa.

În prezenta lucrare s-a urmărit evoluţia procesului de cromare a colorantului Eriocrom violet B in mediul apă—alcool şi s-a pus în evidenţă prezenţa în soluţie a unui complex de tip 1 : 1.

## 2. Rezultate experimentale

Pentru studiul polarografic al complexului Eriocrom violet B—crom (III) s-au stabilit condiţiile în care este posibilă menţinerea în soluţie a colorantului şi a complexului său în prezenţa unui conţinut mare de săruri. În acest scop s-au folosit parametrii de lucru stabiliţi într-o lucrare anterioară [8] şi anume : amestecul apă—etanol (38,3% în volume) ca solvent,

*) Prezentată la „A VI-a Conferinţă naţională tehnico-ştiinţifică de industrie uşoară", Iaşi, iulie 1975.

KCl 0,33 m ca electrolit indiferent, tampon acid acetic — acetat de sodiu (pH = 4,85) și gelatină 0,0133% pentru suprimarea de maxime. S-a lucrat cu un colorant comercial (Ciba-Geigy) de puritate 50,12% și cu un colorant purificat (ca acid sulfonic) 85,5%. Puritatea s-a determinat prin dozarea azotului prin metoda combustiei și exprimă conținutul de acid sulfonic corespunzător.

### 2.1. Influența naturii sării de crom (III)

S-a cercetat influența naturii sării de crom (III) asupra evoluției procesului de cromare la temperatura camerei (22°C). Ca agenți de complexare s-au folosit: $CrCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$ și $Cr(CH_3COO)_3$. În acest caz s-a urmărit variația în timp a pragului colorantului și al complexului, care au apărut separate cu aproximativ 200 mV.

Curbele polarografice au fost ridicate cu un polarograf Heyrovsky tip V 301 folosind o celulă cu anod intern de mercur.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelele 1...4.

**Tabelul 1**

| Nr. crt. | Conc. colorant M | Conc. complexant M | Timp zile | $i_d$ [mm] | | $E_{1/2}$ [mV] | | % colorant complexat |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | prag I | prag II | prag I | prag II | |
| 1 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 0 | 51,5 | — | 321 | — | — |
| 2 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 1 | 50,5 | — | 321 | — | — |
| 3 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 2 | 50 | — | 321 | — | — |
| 4 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 4 | 48 | — | 321 | — | — |

Curbele polarografice au fost ridicate cu sensibilitatea 1/10.

**Tabelul 2**

| Nr. crt. | Conc. colorant M | Conc. complexant $CrCl_3$ M | Timp zile | $i_d$ [mm] | | $E_{1/2}$ [mV] | | % colorant complexat |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | prag I | prag II | prag I | prag II | |
| 1 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,0 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 52 | — | 339 | — | — |
| 2 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,0 \cdot 10^{-5}$ | 0,29 | 51 | — | 340 | — | 1,9 |
| 3 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,0 \cdot 10^{-5}$ | 1 | 39,5 | 8,5 | 340 | — | 24 |
| 4 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,0 \cdot 10^{-5}$ | 2 | 31 | 14 | 330 | 521 | 40,3 |
| 5 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,0 \cdot 10^{-5}$ | 4 | 22,5 | 18,5 | 321 | 521 | 56,7 |
| 6 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,0 \cdot 10^{-5}$ | 6 | 18,5 | 24 | 313 | 530 | 64,4 |
| 7 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,0 \cdot 10^{-5}$ | 11 | 11,5 | 31 | 304 | 530 | 78 |
| 8 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,0 \cdot 10^{-5}$ | 14 | 10 | 33 | 313 | 525 | 80,7 |
| 9 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,0 \cdot 10^{-5}$ | 19 | 9 | 37 | 304 | 530 | 82,7 |
| 10 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $300 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 36 | 2,5 | 304 | — | 10 |
| 11 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $300 \cdot 10^{-5}$ | 3 | 17,5 | 15 | 304 | 521 | 56,2 |
| 12 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $300 \cdot 10^{-5}$ | 4 | 14 | 17 | 286 | 521 | 63 |
| 13 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $300 \cdot 10^{-5}$ | 7 | 11 | 22 | 286 | 521 | 72,5 |
| 14 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $300 \cdot 10^{-5}$ | 10 | 9 | 25 | 286 | 521 | 77,5 |
| 15 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $300 \cdot 10^{-5}$ | 20 | 7,5 | 31 | 286 | 513 | 81,2 |

Pentru curbele de la nr. 1...9 s-a folosit sensibilitatea 1/10 și pentru cele de la nr. 10...15 sensibilitatea 1/5.

**Tabelul 3**

| Nr. crt. | Conc. colorant M | Conc. complexant $Cr_2(SO_4)_3$ M | Timp zile | $i_d$ [mm] | | $E_{1/2}$ [mV] | | % colorant complexat |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | prag I | prag II | prag I | prag II | |
| 1 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,3 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 51,5 | — | 340 | — | — |
| 2 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,3 \cdot 10^{-5}$ | 1 | 43 | — | 330 | — | 14,5 |
| 3 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,3 \cdot 10^{-5}$ | 3 | 33,5 | 13 | 340 | 530 | 34,9 |
| 4 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $75,3 \cdot 10^{-5}$ | 7 | 20,5 | 25 | 321 | 530 | 60,19 |
| 5 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $301,2 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 29,5 | 7 | 313 | 548 | 26,2 |
| 6 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $301,2 \cdot 10^{-5}$ | 1 | 25 | — | — | — | 37,5 |
| 7 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $301,2 \cdot 10^{-5}$ | 3 | 20 | 15 | 304 | 548 | 50 |
| 8 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $301,2 \cdot 10^{-5}$ | 7 | 15,5 | 20 | 304 | 548 | 61,2 |

Pentru curbele de la nr. 1...4 s-a folosit sensibilitatea 1/10 și pentru cele de la nr. 5...8 s-a folosit sensibilitatea 1/5.

**Tabelul 4**

| Nr. crt. | Conc. colorant M | Conc. complexant $Cr(CH_3COO)_3$ M | Timp zile | $i_d$ [mm] | | $E_{1/2}$ [mV] | | % colorant complexat |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | prag I | prag II | prag I | prag II | |
| 1 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $83,5 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 50 | — | 330 | — | — |
| 2 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $83,5 \cdot 10^{-5}$ | 2 | 50 | — | 330 | — | — |
| 3 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $83,5 \cdot 10^{-5}$ | 5 | 51 | — | 340 | — | — |
| 4 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $83,5 \cdot 10^{-5}$ | 9 | 49 | — | 340 | — | — |
| 5 | $14,57 \cdot 10^{-5}$ | $83,5 \cdot 10^{-5}$ | 15 | 51 | — | 330 | — | — |
| 6 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $334 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 39 | — | 304 | — | — |
| 7 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $334 \cdot 10^{-5}$ | 1 | 38,5 | — | 304 | — | — |
| 8 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $334 \cdot 10^{-5}$ | 4 | 37 | — | 304 | — | 5,1 |
| 9 | $4,85 \cdot 10^{-5}$ | $334 \cdot 10^{-5}$ | 11 | 35 | — | 304 | — | 14 |

Pentru curbele de la nr. 1...5 s-a folosit sensibilitatea 1/10 și pentru cele de la nr. 6...9 s-a folosit sensibilitatea 1/5.

Pentru exemplificare se prezintă curbele obținute pentru soluțiile de la nr. 1...9 (fig. 1).

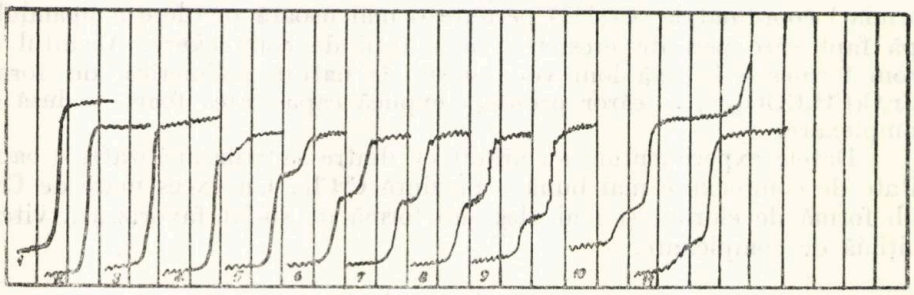


Fig. 1

*1* — $t = 0$; *2* — $t = 1$ h; *3* — $t = 3$ h; *4* — $t = 24$ h; *5* — $t = 2$ zile; *6* — $t = 4$ zile; *7* — $t = 5$ zile; *8* — $t = 6$ zile; *9* — $t = 11$ zile; *10* — $t = 14$ zile; *11* — $t = 19$ zile.

În toate cazurile cantitatea de colorant complexată s-a dedus din scăderea înălțimii primului prag în comparație cu cel obținut în lipsa complexantului. În acest caz nu s-a luat în considerație scăderea în timp a înălțimii pragului colorantului rezultată din tabelul 1.

Valorile prezentate în tabelul 1 arată că pragul colorantului scade în timp cu aproximativ 1,5...2% pe zi, ceea ce dovedește o descompunere lentă a colorantului în timp.

Valorile redate în tabelul 2 arată că numai la un exces foarte mare de $CrCl_3$ pragul complexului apare la timpul $t = 0$. În acest caz pragul complexului crește repede la început și după 10 zile procentul de colorant complexat este același cu cel obținut cu un exces mai mic de $CrCl_3$. Cea mai mare parte a colorantului complexează în primele 10...11 zile. În timpul urmărit (19 zile) nu se constată atingerea unui echilibru de complexare, deși scăderea mică a înălțimii pragului colorantului după 11 zile s-ar putea datora descompunerii sale. Se remarcă însă, în același timp, o mai accentuată creștere a pragului complexului. În timpul complexării se constată o deplasare a potențialului de semitreaptă al colorantului spre valori mai pozitive, cînd concentrația sa scade mai mult. Acest fenomen se produce în sens invers decît cel observat într-o lucrare anterioară [8], cînd creștea concentrația colorantului. Deci fenomenul este reversibil și în acest caz se datorește desfacerii unităților dimerice. În ceea ce privește potențialul de semitreaptă al complexului se constată menținerea sa la valori constante, în timpul urmărit.

Valorile prezentate în tabelul 3 arată că numai atunci cînd excesul de $Cr_2(SO_4)_3$ este mare viteza inițială de complexare este superioară celei obținute cu $CrCl_3$. Celelalte valori nu arată o capacitate mai bună de complexare deși excesul de crom (III) este dublu față de cel obținut în experiențele cu $CrCl_3$.

Valorile prezentate în tabelul 4 indică faptul că $Cr(CH_3COO)_3$ are o capacitate de complexare foarte redusă. Chiar dacă se folosește exces mare de crom (III) pragul complexului se conturează puțin numai după 11 zile.

În concluzie ionul $Cr^{3+}$ prezintă o capacitate redusă de complexare. Teoriile cuantice ale legăturii coordinative [2] arată că în soluție apoasă $CrCl_3$ formează complecși de configurație octaedrică de forma $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ceea ce produce o energie de stabilizare mare și deci o inerție cinetică, o viteză mică de complexare. Prezența unui ligand negativ (fluorură, sulfat, formiat) coordinat la Cr(III) permite o mai ușoară pierdere a ligandului apă fapt care permite creșterea capacității de complexare. Acetatul de crom formează în apă ioni voluminoși, de natură polimerică, de forma $[Cr_3O(CH_3COO)_6]^+$, a căror prezență explică capacitatea foarte redusă de complexare.

Datele experimentale au arătat că dintre sărurile analizate, o capacitate de complexare mai bună o prezintă $CrCl_3$. Un exces mare de $Cr^{3+}$ sub formă de clorură și mai ales sub formă de sulfat favorizează viteza inițială de complexare.

### 2.2. Influența concentrației colorantului și raportul de complexare

Pentru a urmări dependența între înălțimea pragului complexului și concentrația colorantului s-au preparat soluții în care concentrația $CrCl_3$

a fost $225.10^{-5}$ M iar concentrația colorantului a variat între $4,85.10^{-5}$ M și $19,42.10^{-5}$ M. Soluțiile au fost polarografiate după 56 zile cu un aparat Radelkis tip OH 102, cu sensibilitatea $3.10^{-3}$ A/div. și viteza de schimbare a potențialului de 60 min/2 000 mV, folosind o celulă racordată la un electrod saturat de calomel.

În toate cazurile treapta colorantului nu a mai apărut, ceea ce dovedește o complexare totală. Înălțimile pragului complexului au arătat o directă proporționalitate cu concentrația colorantului folosit (fig. 2).

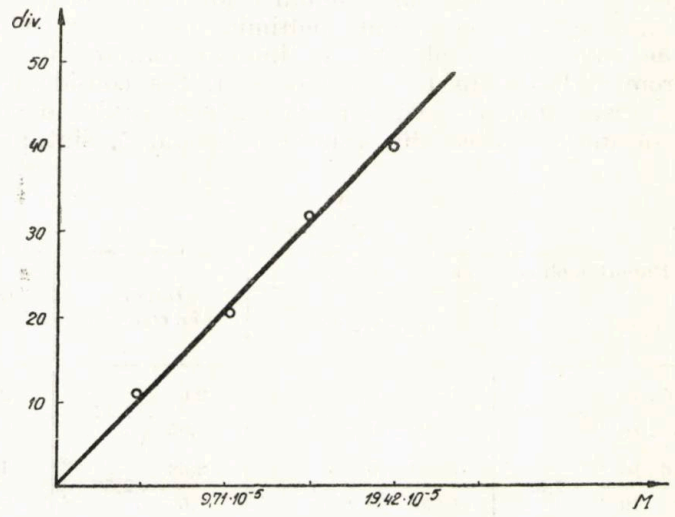



Fig. 2

Pentru a putea stabili raportul colorant/crom (III) în complex s-au preparat soluții în care concentrația colorantului a fost $16,56.10^{-5}$ M iar concentrația $CrCl_3$ a variat între $23,5.10^{-5}$ M și $6,28.10^{-5}$ M. Pentru a mări viteza de complexare soluțiile au fost încălzite la 80°C, în vase închise. Curbele polarografice au fost ridicate cu un aparat Radelkis tip OH 102, cu viteza de schimbare a potențialului de 16 min/2 000 mV și sensibilitatea $2.10^{-8}$ A/div, folosind o celulă racordată la un electrod saturat de calomel. În acest caz după 90 min de încălzire s-a complexat 60% din colorant, dar creșterea înălțimii pragului complexului este mai mică decît scăderea înălțimii pragului colorantului. După aceea însă înălțimea pragului complexului crește mult mai mult decît scade pragul colorantului. Dacă soluțiile nu au mai fost încălzite și au fost ținute în continuare la temperatura camerei, în vase închise, se constată o creștere puternică în timp a pragului complexului și scăderea foarte redusă a pragului colorantului. După un timp de 5 luni înălțimile pragurilor ating valorile indicate în tabelul 5.

Tabelul 5

| Nr. crt. | Conc. colorant M | Conc. $CrCl_3$ M | $i_d$ la $t = 0$ | | $i_d$ la $t$ final | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | prag I μA | prag II μA | prag I μA | prag II μA |
| 1 | $16{,}56 \cdot 10^{-5}$ | $23{,}5 \cdot 10^{-5}$ | 1,09 | — | 0,13 | 2,68 |
| 2 | $16{,}56 \cdot 10^{-5}$ | $11{,}6 \cdot 10^{-5}$ | 1,10 | — | 0,12 | 1,85 |
| 3 | $16{,}56 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}28 \cdot 10^{-5}$ | 1,06 | — | 0,17 | 1,04 |

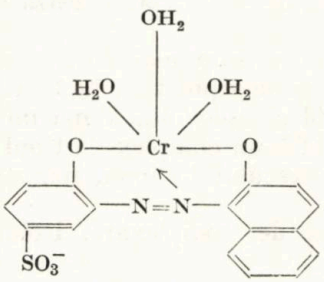
Deoarece scăderea înălţimii pragului colorantului se poate datora şi descompunerii sale, s-au comparat înălţimile pragurilor complecşilor şi cantităţile de colorant complexate, în ipoteza formării unor complecşi colorant—crom (III) de tip 1 : 1 şi apoi 2 : 1. S-a considerat că timpul de reacţie a fost suficient pentru atingerea echilibrului de complexare. Rezultatele obţinute, deduse din valorile tabelului 5, sînt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

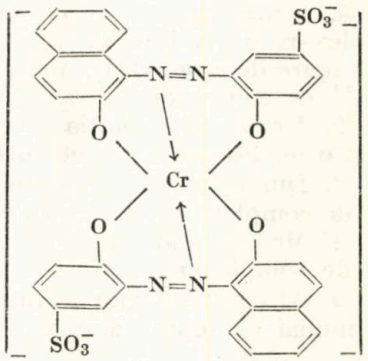
| Nr. crt. | Raport moli colorant în complex | | Raport $i_d$ complex | $\frac{i_d \text{ complex}}{i_d \text{ colorant}}$ |
|---|---|---|---|---|
| | Complex 1 : 1 | Complex 2 : 1 | | |
| 1 | $\frac{16{,}56 \cdot 10^{-5}}{11{,}6 \cdot 10^{-5}} = 1{,}42$ | $\frac{16{,}56 \cdot 10^{-5}}{16{,}56 \cdot 10^{-5}} = 1$ | $\frac{2{,}68}{1{,}85} = 1{,}44$ | $\frac{2{,}68}{1{,}08} = 2{,}48$ |
| 2 | $\frac{16{,}56 \cdot 10^{-5}}{6{,}28 \cdot 10^{-5}} = 2{,}62$ | $\frac{16{,}56 \cdot 10^{-5}}{12{,}56 \cdot 10^{-5}} = 1{,}31$ | $\frac{2{,}68}{1{,}04} = 2{,}58$ | $\frac{1{,}85}{0{,}77} = 2{,}41$ |
| 3 | $\frac{11{,}6 \cdot 10^{-5}}{6{,}28 \cdot 10^{-5}} = 1{,}84$ | $\frac{16{,}56 \cdot 10^{-5}}{12{,}56 \cdot 10^{-5}} = 1{,}31$ | $\frac{1{,}85}{1{,}04} = 1{,}78$ | $\frac{1{,}04}{0{,}40} = 2{,}6$ |

Comparînd aceste valori reiese că numai considerînd formarea unui complex 1 : 1 raportul cantităţilor de colorant complexate corespunde raporturilor înălţimilor pragurilor complecşilor. În concluzie rezultă că în condiţiile folosite, în soluţie se formează complecşi de tip 1 : 1. În acest caz dacă se efectuează raportul între curentul de difuzie al complexului şi curentul de difuzie corespunzător colorantului liber, care a complexat, se obţin valori cuprinse între 2,4 şi 2,6. Rezultă că în final treapta colorantului din complex este de 2,5 ori mai mare decît treapta aceleiaşi cantităţi de colorant necomplexat. În acelaşi timp s-a constatat şi o deplasare a potenţialului de semitreaptă spre valori mai pozitive (520...485 mV). Observaţiile făcute pun în evidenţă o modificare în structura complexului. Urmărind creşterea în timp a pragului complexului a rezultat că iniţial se poate forma un complex de tip 2 : 1, care prezintă trei sarcini negative, în total, pe moleculă. În timp, acesta se transformă încet într-un complex 1 : 1 care, în total, pe moleculă, nu prezintă sarcină electrică. În astfel de cazuri reducerea pe catodul de mercur picurător a unei molecule neutre

se realizează mai ușor decît cea a unui anion cu trei sarcini negative. De aceea, curentul de difuzie apare mai mare și $E_{1/2}$ se pozitivează cînd complexul de tip 2 : 1 s-a transformat în complex de tip 1 : 1.



Complex 1 : 1



Complex 1 : 2

**2.3. Influența componenților soluției asupra capacității de complexare**

S-a urmărit complexarea în soluții cu un conținut de $14{,}57.10^{-5}$ M colorant și $75.10^{-5}$ M $CrCl_3$. Complexarea a avut loc în lipsa unuia din componenții obișnuiți ai soluției, timp de 60 zile. În momentul polarografierii a fost adăugat componentul lipsă și curbele au fost ridicate cu un aparat Radelkis tip OH 102, cu viteza de schimbare a potențialului de 60 min/2 000 mV și sensibilitatea $3.10^{-8}$ A/div, din celulă racordată la un electrod saturat de calomel. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 7.

**Tabelul 7**

| Nr. crt. | Component lipsă | $i_d$ [div.] | | $E_{1/2}$ [mV] | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | prag I | prag II | prag I | prag II |
| 1 | — | 2 | 32,2 | 315 | 515 |
| 2 | Tampon + KCl | 14 | 15,8 | 320 | 525 |
| 3 | Tampon + KCl + alcool | 16,6 | 2,2 | 320 | 530 |

Se constată că în lipsa amestecului tampon complexarea se produce mai greu, pragul complexului reducîndu-se la jumătate față de cel obținut în condiții obișnuite (v. nr. 1). În acest caz se obține o valoare destul de ridicată și a pragului colorantului necomplexat. Deci, mediul acid favorizează viteza de complexare.

Dacă complexarea se efectuează în mediu fără tampon și alcool se constată prezența unui precipitat care a persistat și după adăugarea celorlalți componenți ai soluției. De aceea soluția a fost filtrată și apoi s-a ridicat curba polarografică. După cum rezultă din tabelul 7 pragul colorantului apare apropiat de cel al probei de la nr. 2, dar pragul complexului este aproape total redus. Acest fapt arată că precipitatul separat la filtrare era format de complex. Deci alcoolul nu influențează viteza de complexare, rolul său fiind de a menține complexul în soluție.

## 3. Concluzii

1. Deși $Cr^{3+}$, în soluție, prezintă o inerție cinetică mare, poate forma complecși cu colorantul Eriocrom violet B, dar viteza de complexare este redusă. Dintre agenții de cromare studiați, cea mai bună capacitate de complexare o prezintă $CrCl_3$ și cea mai scăzută o are $Cr(CH_3COO)_3$. Un exces mare de crom (III), mai ales sub formă de sulfat, favorizează viteza inițială de complexare.

2. Urmărind evoluția complexării într-un timp mai îndelungat s-a dedus o modificare a structurii complexului de la tipul 2 : 1 la 1 : 1.

3. Din valoarea curentului de difuzie al complexului, după un timp lung de complexare, rezultă că în soluție se află un complex de tipul 1 : 1.

4. Mediul acid, creat în prezența amestecului tampon, mărește viteza de complexare.

5. Alcoolul etilic nu influențează viteza de complexare. Rolul său este numai de solubilizant al complexului.

*Primită la 16 decembrie 1975*

*Institutul politehnic, Iași*
*Catedra de chimie generală*

## BIBLIOGRAFIE

1. Bentley B. R., Elder P. Y., J. Soc. Dyers Colourists, **72**, 332 (1956).
2. Brezeanu M., Spacu P., *Chimia combinațiilor complexe*. EDP, Buc., 1969, 33—70.
3. Coates E., Rigg B., Proc. Internat. Wool Textile Res. Congr. Paris, (CIRTEL), **3**, 207 (1965).
4. Coates E., Rigg B., J. Soc. Dyers Colourists, **12**, 612 (1962).
5. Florence M. T., Aylward H. G., Aust. J. Chem., **15**, *3*, 416 (1962).
6. Florence M. T., Aylward H. G., Aust. J. Chem, **15**, *1*, 65 (1965).
7. Hartley R. F., J. Soc. Dyers Colourists, **2**, 66 (1969).
8. Ioan C., Bul. Inst. polit. Iași, XXII (XXVI), *1—2*, s. II, 31 (1976).
9. Jarkovsky J., Allan Z. J., Collect. Czechoslov. Chem. Commun., **30**, 1178 (1965).
10. Latimer W. G. Jr., Talanta, **65**, *1*, 1 (1968).
11. Perkins M., Reynolds F. G., Anal. Chimica Acta, **18**, 616 (1958).
12. Willard H. H., Dean A. J., Anal. Chem., **22**, 1264 (1950).
13. Wolf F., Koch U., Keil S., Mell. Textilber., *1*, 61 (1973).

## ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA FORMATION DU COMPLEXE DU COLORANT ERIOCHROM VIOLETT B (C. I. 15 670) EN PRÉSENCE DU CHROME (III) DANS LE MELANGE EAU—ÉTHANOL

(Résumé)

La formation du complexe du colorant a été étudiée à partir de la variation de l'onde du complexe déplacée avec 200 mV environ vers des valeurs plus négatives que l'onde du colorant. Les ondes polarographiques ont été obtenues dans les conditions de travail établies dans une Note antérieure [8].

On aboutit aux conclusions suivantes :

1. Quoique $Cr^{3+}$, en solution, présente une grande inertie cinétique, il peut former des complexes avec le colorant Eriochrom violett B, mais la vitesse de cette réaction est très lente. On a observé que $CrCl_3$ présente la meilleure capacité de former des complexes et $Cr(CH_3COO)_3$ la plus réduite. Un grand excès de Cr(III), surtout sous forme de sulfate, augmente la vitesse initiale de la formation du complexe. 2. L'évolution du processus de la formation du complexe, observée sur un intervalle de temps plus long, a montré un changement de la structure du type 2 : 1 à 1 : 1. 3. De la valeur du courant de diffusion du complexe, après une durée plus longue de réaction, résulte que dans la solution se trouve un complexe de type 1 : 1. 4. Le milieu acide, créé par la présence du mélange tampon, augmente la vitesse de réaction. 5. L'alcool éthylique n'influence pas la vitesse de la formation du complexe, il a seulement le rôle de le dissoudre.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 66.048.54

# THE OPTIMAL ECONOMICAL OPERATION OF A TRIPLE-EFFECT EVAPORATOR SYSTEM

BY

ȘT. UNGUREANU and I. CURIEVICI

## 1. Introduction

1. *During the operation of an evaporator*, residues from boiling solution are deposited on the tubes. This phenomenon requires a periodical cleaning of the evaporator to maintain its average capacity at a high level. A typical operational cycle of an evaporator with a cycle lenght of time $\tau_p$, is composed of a running time, $\tau_f$, and a time for cleaning, $\tau_s$:

$$\tau_p = \tau_f + \tau_s . \tag{1}$$

The overall efficiency of the evaporator and other economical aspects depend, among other things, on a proper choise of the running time, $\tau_f$ ([1]...[5]). The optimal policy for operation of a multi-effect evaporator system is stated as a set of values for the constituent parts of the operating cycles, $\tau_f$ and $\tau_s$, for each effect; this optimal set of values maximizes or minimizes an economic objective function developed for the whole system ([6]...[8]).

## 2. Premises

Let's consider the triple-effect evaporator system shown in Fig. 1. This system uses the normal forward feed flow pattern. We will assume the following premises:

1. No scale is formed in dilute solution. Thus, the first effect will operate in steady-state without ever needing to be cleaned, but the second and third effects must be cleaned periodically. Therefore,

$$\tau_{p,i} = \tau_{f,i} + \tau_{s,i} , \quad (i = 2, 3). \tag{2}$$

2. The more concentrated the solution, the faster the scale forms on the walls. Therefore,

$$\tau_{f,2} > \tau_{f,3} . \tag{3}$$

3. Only one effect may be out of service for cleaning at any given time. So,

$$\tau_{f,2} \geqslant \tau_{s,3} . \tag{4}$$

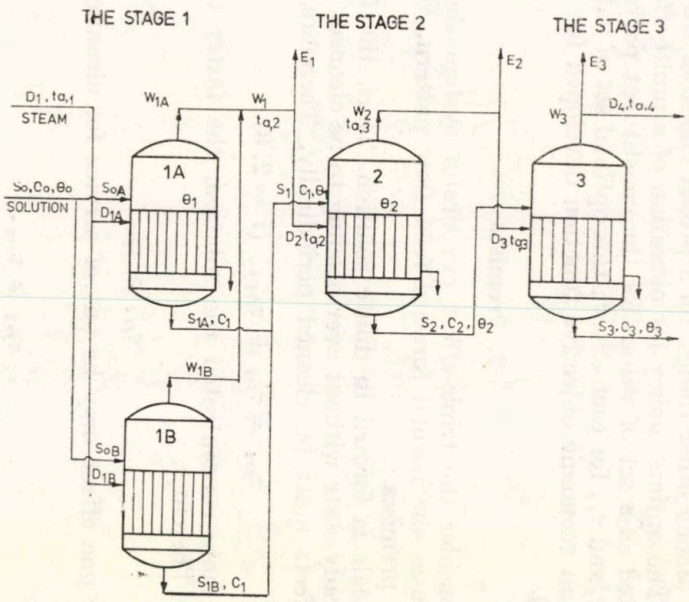



Fig. 1. — The Triple-Effect Evaporator System.

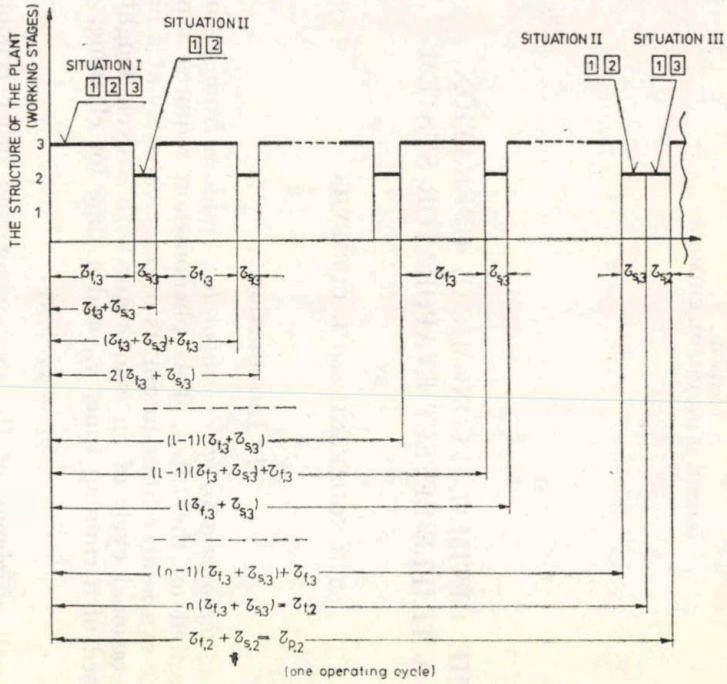



Fig. 2. — The Diagram of an Operating Cycle.

Based on the premises 1...3, during the operating cycle, the operating configuration of the system changes in stepwise sequence. It changes alternatively from a triple-effect evaporator system (the units 1, 2 and 3) to a double-effect evaporator system (the units 1 and 2 or 1 and 3) as shown in Fig. 2.

4. At the initial time ($\tau = 0$) the tubes of all three effects have clean walls, without scale, and the system begins operating with all three effects.

5. The time period required to change configuration is zero, i.e. the operating parameters of each unit change instantaneously.

6. At the beginning of each operating cycle of the second effect all the operating parameters of the system are the same as at the initial condition. Therefore.

$$\tau_{f,2} = n\,(\tau_{f,3} + \tau_{s,3})\,, \qquad n \text{ — a positive integer.} \tag{5}$$

The larger the difference between $\tau_{f,3}$ and $\tau_{s,2}$, the more closely this condition can be met.

7. All evaporation units are considered as a lumped parameter steady-state model.

8. The following operating parameters are considered to be fixed under steady-state operating conditions : the entering solution temperature $\theta_0$ and concentration, $c_0$ ; the supply pressure of the steam to the first unit, therefore the temperature $t_{a,1}$, too; the pressure of the exhausted steam from the last effect, therefore the temperature $t_{a,c}$, too ; the exit solution concentration $c_f$, from the last effect, using a control loop acting on the flow rate of the exiting solution ; the level of the solution in each evaporator. The level can be stabilized by a control loop acting on the flow rate of the entering solution in each effect.

With these conditions, the total available temperature driving force of the whole plant will be kept constant. When the multi-effect evaporator configuration is changed from three to two effects the distribution of the temperature driving force amont the evaporators will change and also the flow rates of the various steam will change.

## 3. The Mathematical Model of Each Evaporator

The model is composed of three other models : a model for steam heating the outside of vertical tubes containing boiling solution ; a model for the walls of the tubes ; a model for the boiling solution inside vertical tubes producing secondary steam [11].

In each of these models we applied the principle of conservation of mass and energy ; to the main equations thus obtained we added some specific equations for the condensation and evaporation phenomena.

The mathematical model is :

$$(6)\quad \begin{cases} a_1 \dfrac{dt_a}{d\tau} + a_2 t_a - a_3 t_p - a_4 D_1 = 0, & b_1 \dfrac{dt_p}{d\tau} + b_2 t_p - b_3 t_a - b_4 \theta = 0, \\ d_1 \dfrac{d\theta}{d\tau} + d_2 \theta - d_3 t_p + d_4 W - d_5 = 0, & f_1 \dfrac{dc}{d\tau} - c_0 S_0 + c(S_0 - S) = 0, \\ e_1 \dfrac{dh}{d\tau} - S_0 + S_1 = 0, \end{cases}$$

where : $t_a$ — the temperature of the heating steam ; $t_p$ — the temperature of the tubes ; $\theta$ — the temperature of the solution ; $D_1$ — the flow rate of the heating steam ; $W$ — the flow rate of the secondary steam ; $S_0$ — the flow rate of the entering solution ; $S_1$ — the flow rate of the exiting solution ; $c_0$ — the concentration of the entering solution ; $c$ — the concentration of the exiting solution ; $h$ — the level of the solution above the tubes ; $a_1, a_2, ..., b_1, b_2, ..., d_1, d_2, ..., f_1, e_1$ — coefficients ; $\tau$ — time.

This system of differential equations describes the dynamics of the evaporator state variables ($t_a, t_p, \theta, c, h$) when input parameters ($D_1, S_0, S_1, c_0, ...$) are changed. Some of the differential equations of this system are nonlinear.

## 4. The Mathematical Model of a Multi-Effect Evaporator System

The model can be developed using the system of differential equations (6) for each evaporator along with appropriate linking equations representing the connections between the evaporation units.

Let's consider an $n_e$ - effect evaporation plant.

We will assume that the only important uncontrolled variable perturbation is the change of the overall heat transfer coefficients during the operation. This change occurs slowly and therefore, the transient dynamic response of the temperatures and concentrations may be neglected. The differential equations become algebraic equations.

We will also assume that the evaporation units which are connected for parallel feed are identical.

Accordingly, the mathematical model of the $n_e$-effect evaporation plant will be :

$$(7)\quad \begin{cases} a_{2,i}\, t_{a,i} - a_{3,i}\, t_{p,i} - a_{4,i}\, D_i = 0, & b_{2,i}\, t_{p,i} - b_{3,i}\, t_{a,i} + b_{4,i}\, \theta_i = 0, \\ d_{2,i}\, \theta_i - d_{3,i} t_{p,i} + d_{4,i}\, W_i - d_{5,i} = 0, & c_i (S_{i-1} - W_i) - c_{i-1} S_{i-1} = 0, \\ S_i + W_i - S_{i-1} = 0, & t_{a,i+1} - \theta_i + \Delta_i = 0, \\ D_{i+1} - W_i - E_i = 0, \ (i = 1, 2, ..., n_e), \end{cases}$$

where, besides the parameters defined earlier. we have : $\Delta$ — the boiling point rise due to the solution concentration; $E$ — the flow rate of the secondary steam which leaves the plant.

Taking into account the premise 8, this model has $(7n_e + 5)$ algebraic equations with $(7n_e + 5)$ unknowns. Of these equations, $5n_e$ are

nonlinear. The nonlinearity of these equations is due to the dependence of the coefficients $a$, $b$, $d$ and $\Delta$ upon the other variables.

This system of algebraic equations was solved on a computer using a „dumped Newton-Raphson method" [9], [10].

## 5. The Simulation of the Variation in the Overall Heat Transfer Coefficients

In this model we assume that the overall heat transfer coefficients, which are changing due to the scale formation are experimental function of time :

$$k = k(\tau). \tag{8}$$

After some experimental researches, several authors ([2], [3], [5], [6], [11], [12]) have proposed the following functions for $k(\tau)$ :

$$k = k_0 - c\tau \tag{9}$$

or

$$\frac{1}{k^2} = \frac{1}{k_0^2} + c\tau, \tag{10}$$

where : $c$ — an experimental determined constant ; $k_0$ — the overall heat transfer coefficient of a clean evaporation unit.

In this work a *linear* relationship between $k$ and time was considered.

According to the premises initially stated we use the diagrams for the variation of the overall heat transfer coefficients for a three-effect plant as shown in Fig. 3. These diagrams were drawn based on a system of relations written for our case [7].

## 6. The Simulation of the Operation of a Multi-Effect Evaporator System

The simulation uses a steady-state mathematical model of the variation of the overall heat transfer coefficients with time. To these were added some restrictions as :

$$k_i \geqslant 0, \tag{11}$$

$$\Delta t_{u,i} \geqslant \Delta t_{u,g}, \quad (i = 1,2,\ldots, n_e) \tag{12}$$

and the equalities :

$$\begin{cases} \theta_0 = \theta_{0,g} = \text{const.}, & t_{ac} = t_{ac,g} = \text{const.} \\ c_0 = c_{0,g} = \text{const.}, & c_f = c_{f,g} = \text{const.}, \\ t_{a,1} = t_{a,1,g} = \text{const.}, \end{cases} \tag{13}$$

where : $\Delta t_{u,i}$ is the temperature driving force for the effect $i$ :

$$\Delta t_{u,i} = t_{a,i} - \theta_i \tag{14}$$

and the subscript $g$ indicates that the respective value of the constant parameter is given.

## 7. The Mathematical Model of the Objective Functions

As the objective functions to be studied we have chosen successively: a) the average capacity of the plant; b) the unit cost of the product; c) the annual net profit.

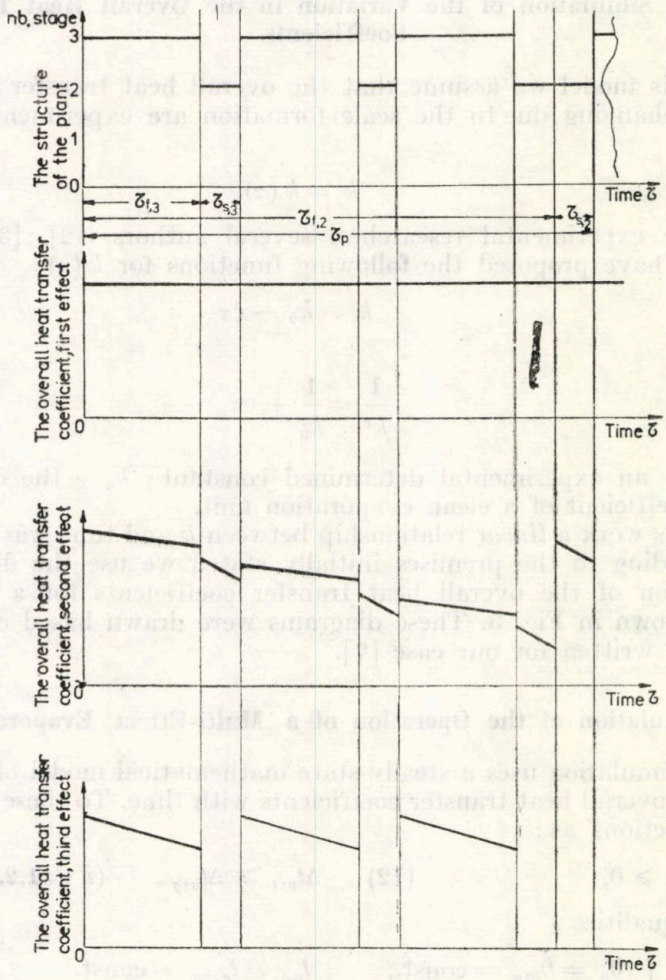



Fig. 3. — The Variation of the Overall Heat Transfer Coefficients During an Operating Cycle.

The mathematical model of these functions have been formed for the three-effect evaporator system shown in Fig. 1.

The *Average Capacity* $S_m$, measured in kg. of concentrated solution per second, during the given period of time $\tau_g$, is the time averaged integral of the instantaneous capacity, $S(\tau)$:

$$S_m = \frac{1}{\tau_g} \int_0^{\tau_g} S(\tau)\, d\tau. \tag{15}$$

Since we assumed that the process is periodic, with period

$$\tau_p = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2} \tag{16}$$

we get

$$S_m = \frac{1}{n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2}} \int_0^{n(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{s,2}} S(\tau)\, d\tau. \tag{17}$$

Here, the values of $S(\tau)$ at different values of time $\tau$ are given by our mathematical model of the multi-effect evaporator system. The above integration (17) must by made by sections because the function $S(\tau)$ has discontinuities when the plant changes its configuration (s. Fig. 2):

$$\left\{\begin{array}{ll}
\text{from } \tau = 0 & \text{to } \tau = \tau_{f,3}, \\
\text{from } \tau = \tau_{f,3} & \text{to } \tau = \tau_{f,3} + \tau_{s,3}, \\
\text{from } \tau = \tau_{f,3} + \tau_{s,3} & \text{to } \tau = (\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{f,3}, \\
\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\
\text{from } \tau = (n-1)(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{f,3} & \text{to } \tau = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}), \\
\text{from } \tau = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) & \text{to } \tau = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2}.
\end{array}\right. \tag{18}$$

So, we get the following relation for the average capacity:

$$S_m = \frac{1}{n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2}} \left\{ \sum_{l=1}^{n} \left[ \int_{(l-1)(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})}^{(l-1)\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{f,3}} S_I(\tau)\, d\tau + \int_{(l-1)(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{f,3}}^{l(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})} S_{II}(\tau)\, d\tau \right] + \right.$$
$$\left. + \int_{n(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})}^{n(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{s,2}} S_{III}(\tau)\, d\tau \right\}, \tag{19}$$

where $S_I$, $S_{II}$, $S_{III}$ are the current capacity of the plant when it runs with evaporation units 1, 2 and 3 or with 1 and 2 or with 1 and 3.

For the calculation of the average steam consumption and the average entering solution flow rate we get equations similar to the above.

The *Unit Cost of the Product* is given by

$$\text{PC} = \frac{\text{Total Expenses During an Operating Cycle}}{\text{Total Quantity of Product Obtained During an Operating Cycle}}. \tag{20}$$

For total expenses during an operating cycle we get:

$$C_c = n\tau_{f,3}(C_{m,I} + C_{ee,I} + C_{ar,I}) + n\tau_{s,3}(C_{m,II} + C_{ee,II} + C_{ar,II}) + \tau_{s,2}(C_{m,III} + C_{ee,III} + C_{ar,III}) + C_{inv}[n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2}] + C_{m,p} S_{0,c} + C_{ab} D_{1,c}, \quad (21)$$

where : $C_{m,I}$, $C_{m,II}$, $C_{m,III}$ — the labour cost during the situation I, II or III (s. Fig. 2), in cost units/s ; $C_{ee,I}$, $C_{ee,II}$, $C_{ee,III}$ — the expenses for electrical energy consumed in situation I, II or III, in cost units/s ; $C_{ar,I}$, $C_{ar,II}$, $C_{ar,III}$ — the expenses for cooling water consumed in situation I, II or III, in cost units/s ; $C_{inv}$ — the depreciation of the investments for plant and equipment, in cost units/s ; $C_{m,p}$ — the cost of the raw material (entering solution), in cost units/kg of entering solution ; $C_{ab}$ — the cost of the heating steam, in cost units/kg of heating steam ; $S_{0,c}$ — the total amount of the entering solution consumed during an operating cycle, in kg solution/cycle ; $D_{1,c}$ — the total amount of the heating steam consumed during an operating cycle, in kg steam/cycle.

The *Annual Net Profit* measured in cost units/year, is given by :

$$\text{Ben} = \text{Annual Income} - \text{Annual Expenses} = (\text{PV} - \text{PC})\, S_m\, n_z\, 86{,}400 \quad (22)$$

where : PV — the selling price of the product, in cost units/kg ; PC — the unit cost of the product, in cost units/kg ; $S_m$ — the average capacity of the plant, in kg/s ; $n_z$ — the number of the work days in a year.

All these three objective function depend on $\tau_{f,i}$ and $\tau_{s,i}$, $(i = 1, 2, 3.)$,

## 8. The Optimization Problem

It is necessary to find the optimal policy for the operation of the multi-effect evaporator system, which means, in this case, to find $\tau_{f,i}^{opt}$ and $\tau_{s,i}^{opt}$ for $i = 1, 2, 3$, so, that the chosen objective function will be optimized.

Assuming that the length of the cleaning time for each evaporator is a given constant, $\tau_{s,i} = \tau_{s,i,g} = \text{const.}$, and according to the initial premises 1 and 6, the decision variables are, in our case, $\tau_{f,3}$ and $n$. The optimal values of $\tau_{f,2}$ will be given by

$$\tau_{f,2}^{opt} = n^{opt}(\tau_{f,3}^{opt} + \tau_{s,3}). \quad (23)$$

Here $n$ is a positive integer and is limited by the restriction which we gave earlier.

According to this consideration we used for optimization a search method „exhaustive enumeration" [13] for the variable $n$ ; for each considered $n$, the $\tau_{f,3}^{opt}$ is found using a search optimization subroutine called PTTRN (PATTERN) developed by the Computer Laboratory, Ch. E., LSU, USA [10].

## 9. The Obtained Results

*The Maximum Value for Average Capacity*, $S_m^{max}$, has been found for $n^{opt} = 1$ and $\tau_{f,3}^{opt} = 0$, as we already expected (Fig. 4). The multi-effect evaporator system will run all the time with two stages only, the third

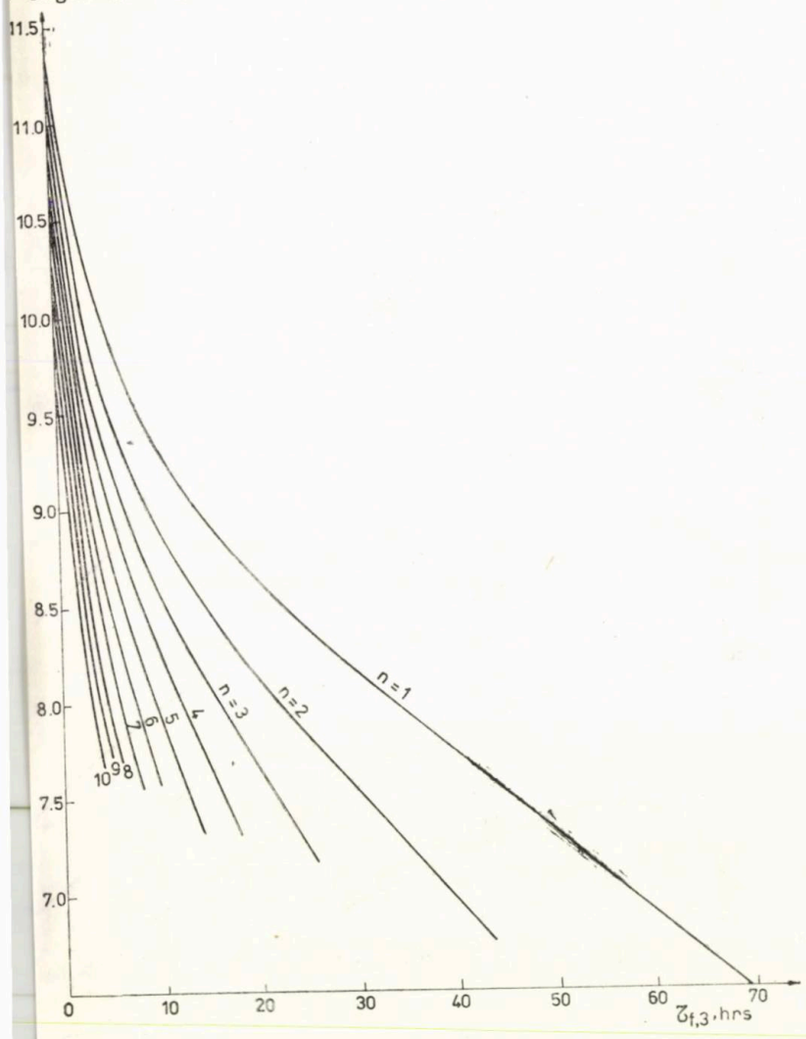



Fig. 4. — The Variation of the Average Capacity.

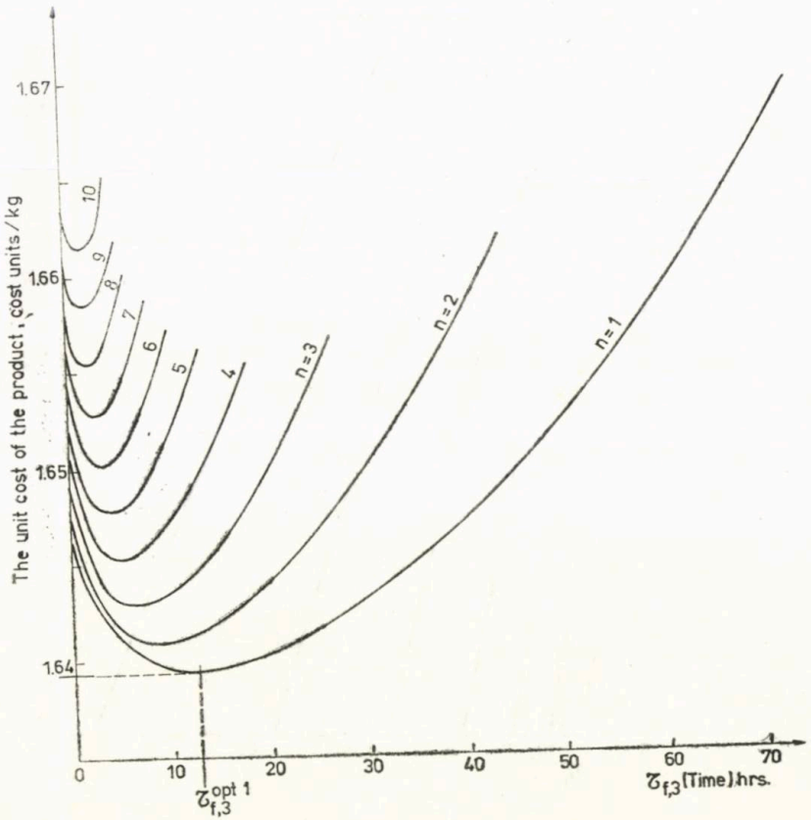



Fig. 5. — The Variation of the Unit Cost of the Product.

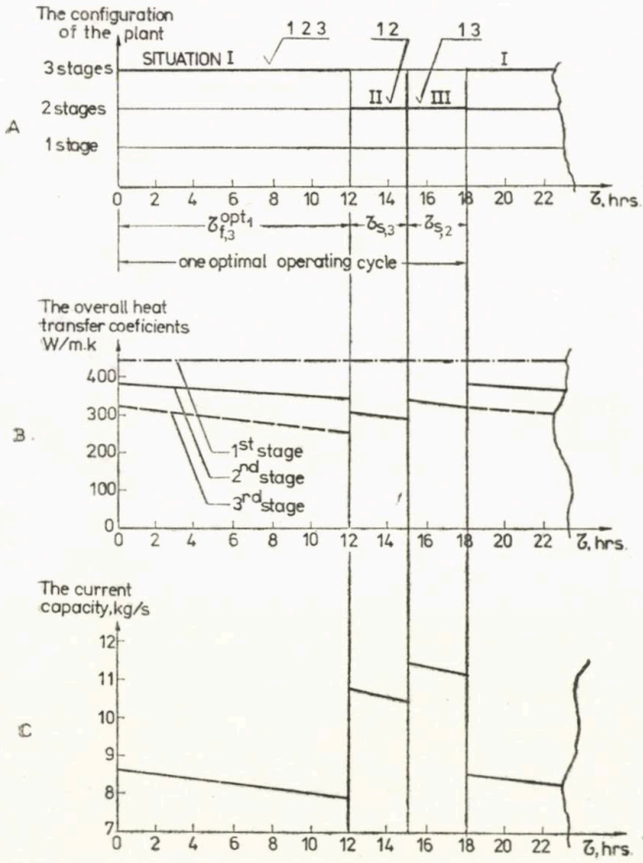



Fig. 6. — The Optimal Policy and the Behaviour of the Plant at the Optimum Point.

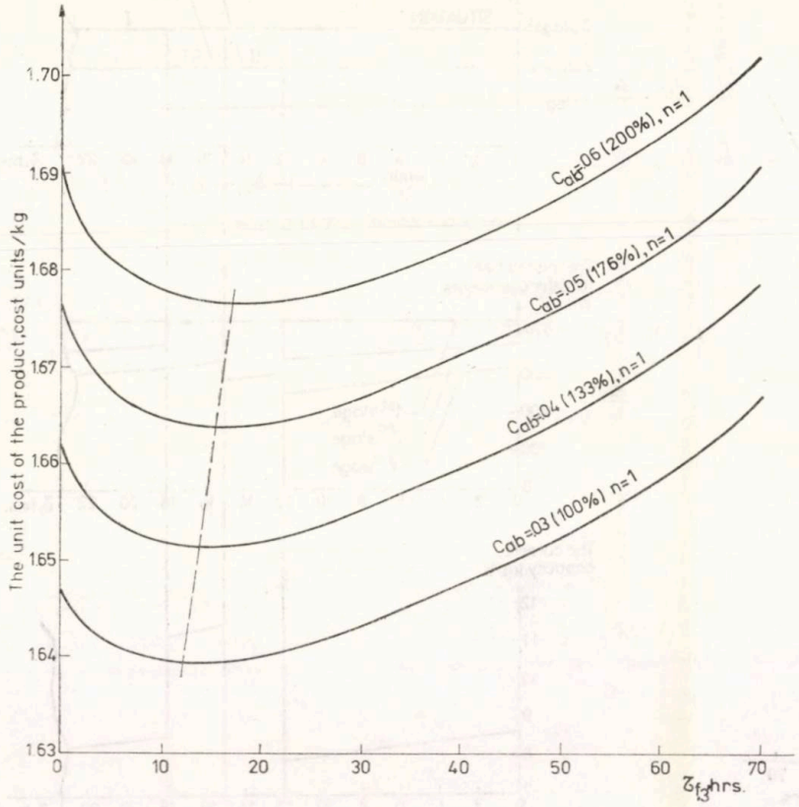



Fig. 7. — The Variation of the Unit Cost of the Product when the Cost of the Steam Increases.

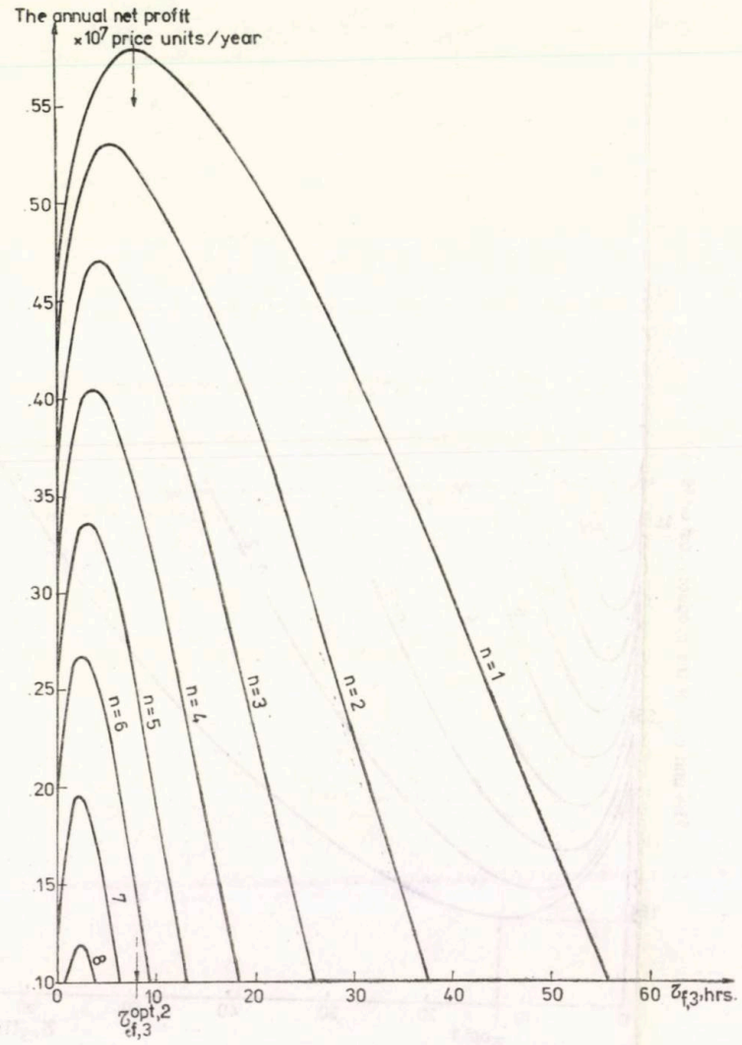



Fig. 8. — The Variation of the Annual Net Profit.

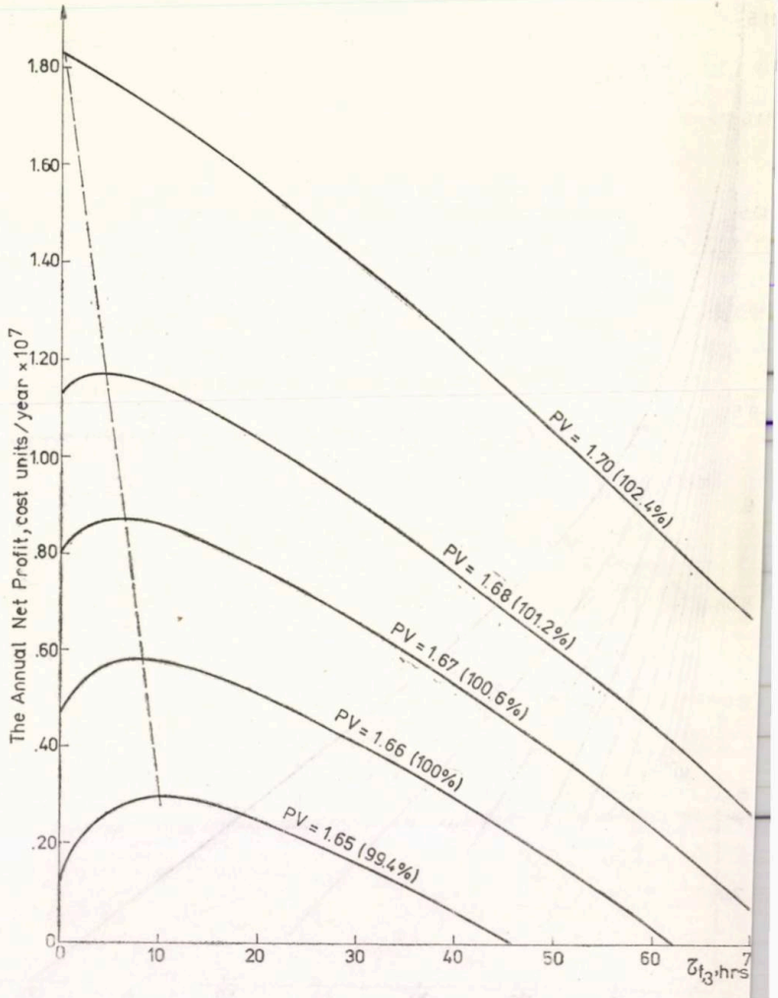



Fig. 9. — The Variation of the Annual Net Profit when the Selling Price Varies (for $n = 1$).

one being used for the replacement of the second stage when this needs to be cleaned. In this case, as is well known, the heating steam consumption is a maximum too and therefore the cost of the product is high.

For the *Unit Cost of Product* we have obtained the results shown in Fig. 5. As we see, the minimum of the unit cost of product is given by the optimal policy : $n^{opt} = 1$ and $\tau_{f,3}^{opt} = \tau_{f,3}^{opt,1}$. For the same $\tau_{f,2}$, the unit cost of the product will be higher as $n$ is larger. Therefore, the optimum operation cycle of the evaporation plant will be as shown in Fig. 6 A. For this strategy of operation the overall heat transfer coefficients and the current capacity of the plant will vary, during an operating cycle, as shown in Fig. 6 B and 6 C.

It is interesting to see what happens to the optimal operating policy and to minimum unit cost of the product when the unit cost of heating steam increases („energy crisis"). Fig. 7 shows the variation of the unit cost of product for $n = n^{opt} = 1$ and the unit cost of heating steam = = 100%, 133%, 166%, 200%. For the same $n = n^{opt} = 1$, the higher unit cost of the heating steam, the longer the length of $\tau_{f,3}^{opt}$.

The variation of the *Annual Net Profit* is shown in Fig. 8. The optimal policy which maximizez the annual net profit is $n^{opt} = 1$ and $\tau_{f,3}^{opt} = \tau_{f,3}^{opt,2}$. The observations made for optimal policy which minimizes the unit cost of product are valid here, too.

Because the total annual net profit depends on the unit cost of product, on the capacity of the plant and on the selling price together, usually we get $\tau_{f,3}^{opt,2} \neq \tau_{f,3}^{opt,1}$.

It is also interesting to see how the optimal operating policy and the maximum annual net profit varies when the selling price of the product varies. These variations are shown in Fig. 9.

*Received, January 10, 1977*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Chemical Engineering*

REFERENCES

1. Curievici I., Ungureanu Șt., St. și Cerc. Chim., Acad. R.S.R., **20**, 491 (1972).
2. Фетисов С. Л., Вотинцева Т. И., Дубнов В. Я., Хим. Пром., **45**, 769 (1969).
3. Skelland A. H. P., Brit. Chem. Eng., **8**, 242 (1963).
4. Жужиков В. А., Хим. Пром., **35**, 71 (1959).
5. Peters M. S., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers.* McGraw-Hill Book Co., Inc., N. Y.-Toronto-London, 1958, **45**, 147–149.
6. Радун Д. В., Левачев А. Г., Лютиков Ю. А., Хитров Б. В., Хим. Пром., **45**, 693 (1969).
7. Ungureanu Șt., Curievici I., Rev. Chim. (București), *2*, 148 (1977).
8. Ungureanu Șt., Curievici I., Rev. Chim. (București), *7* (1977).
9. Curievici I., Ungureanu Șt., Rev. Chim. (București), *8*, 689 (1976).
10. Ungureanu Șt., *Studiul optimizării instalației de evaporare a hidroxidului de natriu.* Ph. D. Thesis, Polyt. Inst., Jassy, Romania, 1975.
11. Таубман Е. И., *Расчет и моделирование выпарных установок.* Изд. Химия, М. 1970.
12. McCabe W. L., Robinson C. S., Ind. Eng. Chem., **16**, 478 (1924).
13. Wilde D. J., Beightler C. S., *Foundation of Optimization.* Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1967, 16.

# EXPLOATAREA ECONOMICĂ OPTIMALĂ A UNEI INSTALAŢII DE EVAPORARE CU TREI ETAJE

(Rezumat)

Se determină strategia optimală de exploatare a unei instalaţii multictajate de evaporare cu exemplificare la o instalaţie de concentrare a soluţiilor de hidroxid de natriu. Drept funcţii obiectiv au fost luate, pe rînd, productivitatea (maximizare), preţul de cost (minimizare), beneficiul net (maximizare). Variabilele de decizie luate în considerare sînt duratele de funcţionare efectivă a etajelor între două spălări succesive. În scopul determinării modelului matematic al funcţiilor obiectiv (rel. (19)...(22)), au fost elaborate modelele matematice ale unui evaporator (rel. (7)) şi ale variaţiei în timp a coeficienţilor totali de transfer de căldură. În final este analizată comportarea instalaţiei în jurul optimumului precum şi influenţa creşterii preţului de cost al aburului şi a preţului de vînzare al produsului, asupra politicilor optimale.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 66.041.491

# CALCULUL TERMOTEHNIC AL UNUI CUPTOR ROTATIV, FOLOSIND CA MATERIE PRIMĂ CARBONATUL DE CALCIU PRECIPITAT, DEȘEU DIN INDUSTRIA SODEI

DE

IOLANDA ENESCU și PETRU ANDRIEȘ

**1.** Există, după cum se știe, mari cantități de carbonat de calciu deșeu, rezultat fie din instalațiile de clasare pentru cuptoarele verticale de var (calcarul subgabarit), fie din industria sodei (carbonatul de calciu precipitat). Ca urmare a creșterii producției de sodă prin metoda chimică, cantitățile de carbonat de calciu precipitat s-au mărit considerabil. Se impune valorificarea acestora și, în consecință, realizarea instalațiilor adecvate pentru prelucrarea carbonatului.

În lucrarea de față se efectuează calculul termotehnic al unui cuptor rotativ de mare productivitate pentru descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat (160 t/zi nămol de carbonat de calciu).

**2.** Analiza datelor din literatură privind cuptoarele rotative [1]...[4] și condițiile de descompunere a carbonatului de calciu precipitat [5] precum și rezultatele obținute din analiza funcționării cuptoarelor existente de mică productivitate (C.C.H. Suceava) au furnizat datele necesare calculelor de bilanț și dimensionare a cuptorului.

**3.** Procesul de descompunere a carbonatului de calciu precipitat este de tipul absorbție—reacție—formare și creștere de germeni. Încălzirea se efectuează cu gaze de ardere provenite din arderea gazului metan.

Ecuația caracteristică a procesului este de forma :

$$[CaCO_3 + A_1'']_s + [CH_4 + O_2 + N_2 + A_2'']_g \rightarrow [CaO + A_1'']_s + \\ + [CO_2 + H_2O + N_2 + O_2 + A_2'']_g .$$

Pe baza acesteia s-au stabilit ecuațiile de bilanț de materiale și termic (tabelul 1 și 2).

Prin rezolvarea ecuațiilor de bilanț termic pentru productivitatea impusă s-a determinat consumul de combustibil necesar ($m^0_{CH_4}$), care înlocuit în ecuațiile de bilanț a condus la valorile reale ale termenilor de bilanț.

**4.** Calculul cuptorului rotativ a fost efectuat în două etape : a) în prima etapă s-a realizat predimensionarea [2], [3] ; b) în a doua etapă s-a trecut la verificarea pe bază de calcul termotehnic [2], [4].

Predimensionarea a fost efectuată luînd ca valori orientative indicii constructivi ai cuptoarelor rotative în funcțiune.

**Tabelul 1**

*Bilanț de materiale*

| Component | Mărimi intrate | Mărimi ieșite |
|---|---|---|
| $CaCO_3$ | $m^0_{CaCO_3}$ | $m_{CaCO_3} = m^0_{[\,]_s} \bar{X}^0_{CaCO_3}(1 - \eta_{CaCO_3})$ |
| $CaO$ | $m^0_{CaO}$ | $m_{CaO} = \dfrac{m^0_{[\,]_s} \bar{X}^0_{CaCO_3} M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} \eta_{CaCO_3}$ |
| $H_2O$ | $m^0_{H_2O}$ | $m_{H_2O} = m^0_{[\,]_s} \bar{X}^0_{H_2O} \eta_{H_2O} + \dfrac{2m^0_{CH_4} M_{H_2O}}{M_{CH_4}} \eta_{CH_4}$ |
| $CO_2$ | $m^0_{CO_2}$ | $m_{CO_2} = \dfrac{m^0_{[\,]_s} \bar{X}^0_{CaCO_3} M_{CO_2}}{M_{CaCO_3}} \eta_{CaCO_3} + \dfrac{m^0_{CH_4} M_{CO_2}}{M_{CH_4}} \eta_{CH_4}$ |
| Aer | $m^0_{O_2}$ | $m_{O_2} = m^0_{O_2} - \dfrac{2m^0_{CH_4} M_{O_2}}{M_{CH_4}} \eta_{CH_4}$ |
| | $m^0_{N_2}$ | $m_{N_2} = m^0_{N_2}$ |
| $CH_4$ | $m^0_{CH_4}$ | $m_{CH_4} = m^0_{CH_4}(1 - \eta_{CH_4})$ |
| $A''$ | $m^0_{A''}$ | $m_{A''} = m^0_{A''}$ |
| $[\,]_g$ | $m^0_{[\,]_g}$ | $m_{T[\,]_g} = m_{CO_2} + m_{H_2O} + m_{O_2} + m_{N_2}$ |
| $[\,]_s$ | $m^0_{[\,]_s}$ | $m_{T[\,]_s} = m_{CaO} + m_{CaCO_3} + m_{A''}$ |
| Total | $m^0_T$ | $m_T = m_{T[\,]_g} + m_{T[\,]_s}$ |

Rezultatele obținute pentru productivitatea dată sînt trecute în tabelul 3.

Calculul termotehnic a fost efectuat ținînd seama de toate formele de schimb de căldură care au loc în cuptorul rotativ. Cuptorul a fost împărțit în zone potrivit modificărilor fizice și chimice suferite de material în lungul cuptorului. Dimensiunile rezultate au fost comparate cu cele obținute la predimensionare.

Înainte de a efectua calculul succesiv al lungimii zonelor, acestea s-au adoptat, respectîndu-se criteriile geometrice constructive de la cuptoarele similare, pentru a determina în primă aproximație pierderile de căldură în mediul înconjurător. Pentru calculul acestora, pe baza datelor din literatură [3], [4] se presupune că temperatura suprafeței exterioare a cuptorului în zona de decarbonatare este de 250°C, 220°C la capătul fierbinte și 60°C la ca-

**Tabelul 2**

*Bilanțul termic*

| Călduri intrate | Călduri ieșite |
|---|---|
| $Q_{CaCO_3} = m^0_{[\,]_s} \overline{X}^0_{CaCO_3} \overline{C}_{pCaCO_3} t_i$ | $Q_{CaO} = \frac{m^0_{[\,]_s} \overline{X}^0_{CaCO_3} M_{CaO_3}}{M_{CaCO_3}} \eta_{CaCO_3} \overline{C}_{pCaO} t_f$ |
| $Q_{A''} = m^0_{[\,]_s} \Sigma \overline{X}^0_{A''} C_{pA''} t_i$ | $Q_{CaCO_3} = m^0_{[\,]_s} \overline{X}^0_{CaCO_3} (1 - \eta_{CaCO_3}) \overline{C}_{pCaCO_3} t_f$ |
| $Q_{H_2O} = m^0_{[\,]_s} \overline{X}^0_{H_2O} C_{pH_2O} t_i$ | $Q_{A''} = m^0_{[\,]_s} \Sigma \overline{X}^0_{A''} \overline{C}^0_{pA''} t_f$ |
| $Q_{\text{ardere metan}} = m^0_{CH_4} q$ | $Q_{\text{reactie}} = m^0_{[\,]_s} \overline{X}^0_{CaCO_3} \Delta_R H^0_{298} \eta_{CaCO_3}$ |
| $Q_{CH_4} = m^0_{CH_4} \overline{C}_{pCH_4} t_i$ | $Q_{[\,]_g} = (m_{CO_2} \overline{C}_{pCO_2} + m_{H_2} \overline{C}_{pH_2} + m_{O_2} \overline{C}_{pO_2}) t_f + m_{H_2O} i_{H_2O}$ |
| $Q_{aer} = m^0_{aer} \overline{C}_{Paer} t_i$ | $Q_P = \frac{1}{17} Q_{intrat}$ |
| Total | Total |

**Tabelul 3**

*Rezultatele predimensionării cuptorului*

| $L$ m | $D_{ext}$ m | $n$ rot/min | $i$ % |
|---|---|---|---|
| 92 | 3,2 | 0,7 | 3,0 |

pătul rece al cuptorului. Se presupune de asemenea că temperatura variază liniar. Temperaturile materialului la limitele zonelor, care determină modificările fizice și chimice ale materialului pe intervalul respectiv, sînt cunoscute.

Rezultatele obținute sînt redate în fig. 1.

S-a trecut apoi la calculul temperaturii gazelor la limita zonelor. Temperatura gazelor la ieșirea din cuptor fiind cunoscută, calculul a debutat cu capătul rece al cuptorului.

S-a calculat cantitatea totală de căldură cedată de curentul de gaze pe zone, ținînd seama de cantitatea de căldură care trebuie transmisă materialului.

Ținînd seama de căldura cedată de gaze, s-a calculat entalpia gazelor și, prin încercări, temperatura gazelor la limita fiecărei zone.

Calculul lungimii zonelor a fost efectuat prin corelarea ecuațiilor de bilanț termic cu ecuațiile de transfer de căldură [4] pentru fiecare zonă, utilizînd relația cunoscută :

(1) $$L = G\frac{Q}{Q_m^e}, \text{ [m]}$$

în care : $G$ — productivitatea cuptorului, [kg var/oră], $Q$ — cantitatea de căldură care trebuie transmisă în zonă și care rezultă din bilanțul termic, [kcal/kg var.] $Q_m^e$ — cantitatea de căldură efectiv primită de material pe zonă și care rezultă din calculul transferului de căldură pe zonă, [kcal/m h].

În calculul termenului $Q_m^e$, pentru fiecare zonă s-a ținut seama de totalitatea formelor de transfer de căldură în cuptorul rotativ.

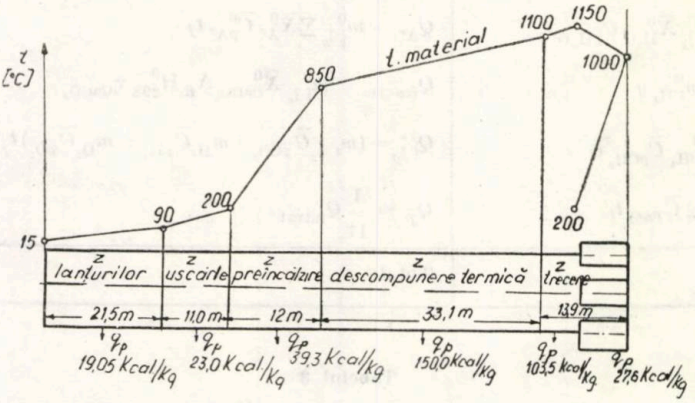



Fig. 1. — Curba de ardere a materialului ; lungimea provizorie a zonelor ; pierderile de căldură provizorii în mediul exterior.

În prealabil s-a determinat temperatura căptușelii din ecuația de bilanț [1], [6] :

$$Q_{gc}^r + Q_{gc}^{cv} = Q_{cm}^r + Q_{cm}^c + Q_p.$$

S-au calculat expresiile cantităților de căldură transmise de la gaze la căptușeală și de la căptușeală la material, care apoi înlocuite în ecuațiile de echilibru termic au condus la o ecuație de gradul patru în $T_c$ de forma :

$$T_c^4 + BT_c - D = 0,$$

cu $B$ și $D$ avînd expresii cunoscute. Rezultatele sînt redate în fig. 3.

Cunoscînd temperatura căptușelii s-a calculat cantitatea de căldură efectiv primită de material ($Q_m^e$) și din relația (1) s-a determinat lungimea zonelor cuptorului, exceptînd zona de trecere și răcire.

Rezultatele obținute pentru productivitatea impusă sînt conținute în tabelul 4.

Lungimea zonei V s-a calculat prin analogie cu situația de la cuptoarele de clincher, zona de trecere fiind formată dintr-o subzonă de definitivare a decarbonatării și o subzonă de prerăcire a varului.

Cunoscînd temperatura exactă a căptușelii s-au determinat temperatura tubului exterior (fig. 3) și pierderile de căldură în mediul înconjurător. Pe baza datelor de bilanț termic și transfer de căldură s-au determinat randamentul termic al cuptorului ($\eta = 60{,}5\%$) și coeficientul de uniformitate al încălzirii materialului ($K = 0{,}84$).

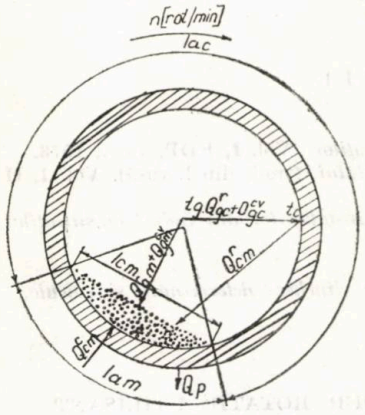



Fig. 2. — Schimbul de căldură în cuptorul rotativ; $Q^r_{gc}$ — căldura transmisă de la gaze la căptușeală prin radiație, [kcal/m h], $Q^{cv}_{gc}$ — căldura transmisă de la gaze la căptușeală prin convecție, [kcal/m h], $Q^r_{gm}$ — căldura transmisă de la gaze la material prin radiație, [kcal/m h], $Q^{cv}_{gm}$ — căldura transmisă de la gaze la material prin convecție, [kcal/m h], $Q^c_{cm}$ — căldura transmisă de la căptușeală la material prin conducție, [kcal/m h], $Q_p$ — căldura pierdută în mediul exterior prin radiație și convecție, [kcal/m h].

Tabelul 4

*Căldură efectiv primită de material prin toate formele de transfer* (kcal/m h)

| Zona / Mărimea | II | III | IV |
|---|---|---|---|
| $Q^c_{cm}$ | 18 100 | 25 600 | 19 850 |
| $Q^r_{cm}$ | 8 450 | 15 000 | 18 000 |
| $Q^{cv}_{gm}$ | 242 | 1 995 | 795 |
| $Q^r_{gm}$ | 27 250 | 36 800 | 17 350 |
| $Q^c_m$ | 54 042 | 79 195 | 56 095 |

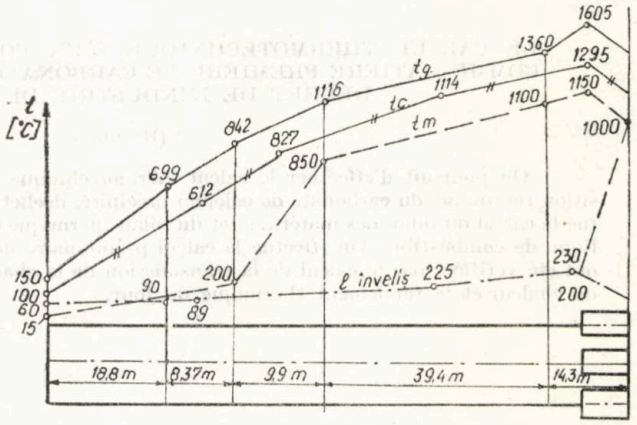



Fig. 3. — Repartiția temperaturii de-a lungul zonelor; pierderile de căldură în exterior și lungimea exactă a zonelor.

## Concluzii

1. Pe baza datelor din literatură și a cercetărilor experimentale proprii s-au stabilit valorile principalelor mărimi necesare efectuării bilanțurilor de materiale și termic precum și a dimensionării termotehnice a unui cuptor rotativ de var, utilizînd ca materie primă carbonatul de calciu precipitat, deșeu din industria sodei.

2. S-au întocmit bilanțurile de materiale și termic stabilindu-se consumul specific de combustibil.

3. S-a efectuat predimensionarea cuptorului și s-au verificat prin calculul schimbului de căldură pe zone, dimensiunile rezultate în prima etapă de calcul, determinîndu-se valorile lor exacte.

4. S-au determinat pierderile de căldură în mediul ambiant, randamentul termic al cuptorului şi coeficientul de uniformitate al încălzirii materialului.

*Primită la 22 septembrie 1976*

*Institutul politehnic, Iaşi,*
*Catedra de tehnologia substanţelor*
*anorganice şi a materialelor de construcţii*

## BIBLIOGRAFIE

1. Anselm W., Zement-Kalk-Gips, *10* (1953).
2. Beilich E. ş.a., *Utilaje şi cuptoare în industria silicaţilor.* Vol. I, EDP, Buc., 1973.
3. Hodorov E. I., *Cuptoare folosite în industria cimentului,* (trad. din l. rusă). Vol. I, II, ESAC. Buc., 1954.
4. Ghinzburg B. D., ş. a., *Calcule termotehnice ale instalaţiilor din industria silicaţilor,* (trad. din l. rusă). ESAC, Buc., 1954.
5. Leonte C. ş. a., Rev. de Chimie, **25**, *10* (1974).
6. Popescu C., *Controlul funcţionării cuptoarelor de clincher—determinări şi calcule.* I.C.P.D.I.L.A., Buc., 1974.

## LE CALCUL THERMOTECHNIQUE D'UN FOUR ROTATIF UTILISANT COMME MATIÈRE PREMIÈRE LE CARBONATE DE CALCIUM PRÉCIPITÉ, DÉCHET DE L'INDUSTRIE DE LA SOUDE

(Résumé)

On poursuit d'effectuer le calcul thermotechnique d'un four rotatif pour la décomposition thermique du carbonate de calcium précipité, déchet de l'industrie de la soude. On effectue le calcul du bilan des matériaux et du bilan thermique et on établit la consommation spécifique de combustible. On effectue le calcul préliminaire des dimensions ; les valeurs obtenues ont été vérifiées par le calcul de la transmission de la chaleur. On détermine, aussi, les pertes de chaleur et le rendement thermique du four.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 547.86

# PYRIDAZINIUM-YLURES

## VIII. LA RÉACTION DE LA 3-METHOXY-6-CLORO PYRIDAZINE AVEC LE BROMURE DE PHÉNACYLE

PAR

MAI VAN TRI, MAGDA PETROVANU et I. DRUŢĂ

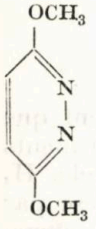
## 1. Introduction

Dans des travaux antérieurs [1]...[5] on a étudié certains aspects concernant l'obtention et la réactivité de quelques 3-aryl-pyridazinium-ylures. On a constaté que les 3-arylpyridazines ne peuvent engendrer des ylures stables que si certaines particularités structurales sont respectées.

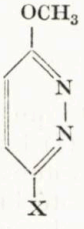
Dans le présent travail on décrit le comportement de quelques alkoxy-pyridazines dans la réaction avec le bromure de phénacyle.

## 2. Résultats et discussions

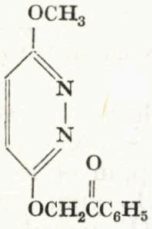
Dans le but d'obtenir de sels de cycloimmoniums dans la classe des alkoxy-pyridazines nous avons étudié la réaction de la 3,6-diméthoxypyridazine (I), 3-méthoxy-6-bromo-pyridazine (II, X = Br) et 3-méthoxy-6-cloro-pyridazine (II, X = Cl) avec le bromure de phénacyle.



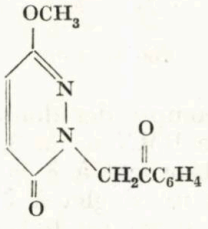
(I)



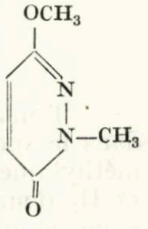
(II)
X=Br,Cl



(III)



(IV)



(V)

On a constaté, par voie expérimentale, que ni la 3,6-diméthoxy-pyridazine (I), ni la 3-méthoxy-6-bromo-pyridazine (II, X = Br) ne sont pas capables de fournir des sels quaternaires d'ammonium avec le bromure de phénacyle malgré les différentes conditions expérimentales utilisées. On retrouve toujours les réactants inchangés.

Par contre, en effectuant la réaction entre la 3-méthoxy-6-cloro-pyridazine (II, X = Cl) avec le bromure de phénacyle dans différents solvants (acétone, benzène, clorure de méthylène, chloroforme) on observe une réaction à la suite de laquelle on obtient une solution faiblement colorée en jaune qui en contact avec des agents basiques (triéthylamine, carbonate de potassium) se colore en rouge, la couleur devenant plus accentuée par conservation de la solution à la température ambiante.

Par évaporation de cette solution à sec on obtient un produit solide qui, après recristallisation dans l'alcool éthyliques, se présente sous forme de cristaux jaunes à point de fusion 144°...145°C. On a observé que la réaction peut se produire aussi sans l'intervention d'une base, mais dans ce cas le rendement diminue ; il est très probable que, dans ce cas, la 3-méthoxy-6-cloro-pyridazine, grâce à son caractère basique, peut extraire l'acide bromhydrique du sel quaternaire d'ammonium partiellement formé.

Les analyses élémentaires du produit obtenu ont révélé un cours inattendu de la réaction car elles ne correspondent ni à un sel de cycloimmonium (VI), ni à l'ylure (VII). Les analyses ne sont compatibles ni avec la formation de produits d'inactivations analogues à ceux obtenus à partir d'autres ylures [1], [6]...[11].

Le spectre RMN du produit obtenu, dans le $CDCl_3$ (fig. 1), montre un singlet à $\delta = 3{,}76$ ppm qui correspond à 3 protons, un singlet pour 2 protons à $\delta = 5{,}45$ ppm, un singlet correspondant à 2 protons à $\delta = 6{,}95$ ppm et un multiplet à $\delta = 7{,}40...8{,}20$ ppm correspondant à 5 protons.

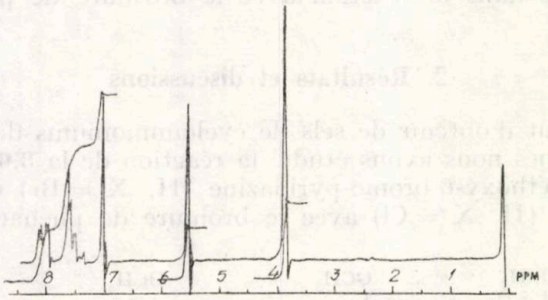



Fig. 1. — Spectre RMN du produit (IV) ($CDCl_3$).

Tenant compte des données de la littérature [11] qui montrent que dans le spectre RMN de la 3,6-diméthoxy-pyridazine (I) les groupements méthyliques absorbent à $\delta = 4{,}00$ ppm et les deux protons du cycle, $H_4$ et $H_5$ donnent un singlet à $\delta = 7{,}15$ ppm, on a accepté l'hypothèse par analogie, d'une structure de type (III), pour le produit obtenu. Cette structure correspondrait d'une part à la formule minimale $C_{13}H_{12}O_3N_2$, qui résulte d'après les données de l'analyse élémentaire et d'autre part serait en accord avec le spectre RMN, particulièrement en ce qui concerne l'identité magnétique des protons $H_4$ et $H_5$ ($\delta = 6{,}95$ ppm). Tous ces faits nous ont conduit premièrement vers l'idée d'une structure symétrique (III).

Cependant la différence assez marquée entre $\delta = 4{,}00$ ppm et $\delta = 3{,}76$ ppm correspondant aux protons des groupements $OCH_3$ dans (I) et (III) dénote un blindage (écranage) d'une grandeur nonjustifiée de ces

derniers. Ceci pourrait être dû à une décroissance de l'aromaticité du hétérocycle, ce qui permet à prendre en considération la possibilité d'une structure (IV) isomère à (III) pour le produit en cause.

Afin de pouvoir choisir entre les structures (III) et (IV) on a enregistré le spectre IR du produit, en tenant compte du fait que la structure (IV) possède, en dehors du groupement carbonylique benzoylique, commun aux deux structures (III) et (IV), un groupement carbonylique „pyridazonique".

En effet, le spectre IR (fig. 2) met en évidence deux bandes intenses entre 1 600 et 1 700 $cm^{-1}$, à savoir : une bande intense à 1 690 $cm^{-1}$ et une autre, très intense, à 1 660 $cm^{-1}$.

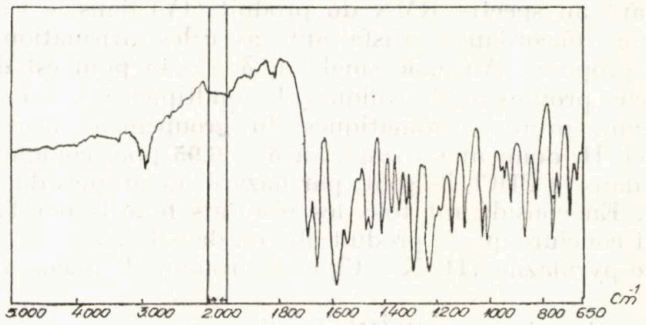



Fig. 2. — Spectre IR du produit (IV).

La bande à 1 690 $cm^{-1}$ peut être attribuée à la vibration du groupement carbonylique cétonique qui existe d'ailleurs dans les deux structures proposées. La bande à 1 660 $cm^{-1}$, par contre, ne peut être attribuée qu'au groupement carbonylique „pyridazonique" comme dans le produit (IV) ; cette conclusion est basée aussi sur le fait que tant dans le spectre IR de la 3,6-diméthoxypyridazine (v. partie expérimentale), que dans celui de l'acétophénone, il n'existe aucune bande intense à $\nu = 1\,600...$ ...1 700 $cm^{-1}$.

Il résulte que le produit obtenu a la structure (IV) et pas la structure (III).

Pour vérifier l'hypothèse admise on a enregistré le spectre RMN du produit dans le DMSO, tenant compte de l'effet accentué de solvant produit par ce dernier dans la spectroscopie RMN. Le spectre obtenu (fig. 3) confirme l'exactité des considérations ci-dessus.

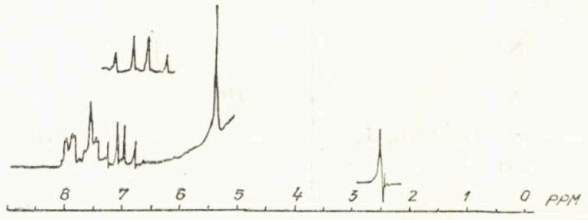



Fig. 3. — Le spectre RMN du produit (IV) dans le DMSO.

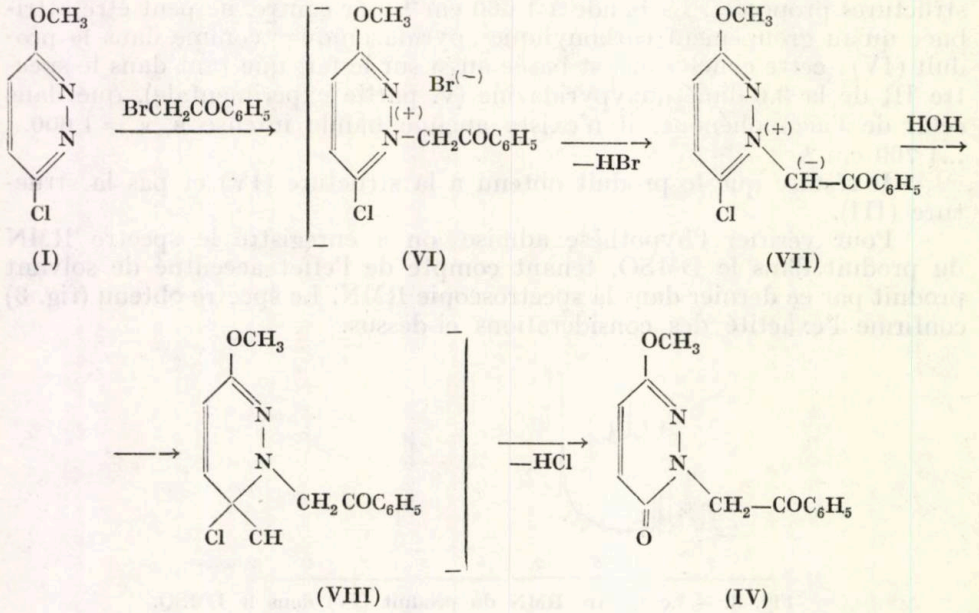
Ainsi, à $\delta = 7{,}2...8{,}10$ ppm on remarque des signaux qui par leurs formes et positions correspondent au groupement benzoylique. À $\delta = 7{,}15$ ppm on observe un doublet ($J = 9$ Hz) et à $\delta = 6{,}88$ ppm il y a aussi un doublet ($J = 9$ Hz).

On peut voir facilement que seulement le produit (IV) peut fournir de tels signaux et donc le doublet à $\delta = 7{,}15$ ppm peut être attribué au proton $H_4$ et celui à $\delta = 6{,}88$ ppm, au proton $H_5$.

Les résultats acquis sont en concordance avec ceux obtenus par K a t r i t z k y [11] qui montre que les protons $H_4$, respectivement $H_5$, dans la 1-méthyl-3-méthoxy-6-pyridazone (V) donnent des doublets à $\delta_{H_4} = 7{,}16$ ppm et $\delta_{H_5} = 6{,}91$ ppm, avec une constante de couplage $J = 9$ Hz.

Revenant au spectre RMN du produit (IV) dans le $CDCl_3$ on peut remarquer une concordance satisfaisante avec les affirmations concernant la structure proposée. Ainsi, le singlet à $\delta = 5{,}45$ ppm est dû à la résonance des deux protons méthyléniques. Le multiplet à $\delta = 7{,}40...8{,}20$ ppm correspond aux protons aromatiques du groupement benzoylique. Les protons $H_4$ et $H_5$ donnent un singlet à $\delta = 6{,}95$ ppm comme conséquence du fait que dans le $CDCl_3$ ils sont, par hazard, identiques du point de vue magnétique. En considérant tous les résultats fournis par l'analyse spectrale on peut conclure que le produit obtenu dans la réaction entre la 3-méthoxy-6-cloro-pyridazine (II, X = Cl) et le bromure de phénacyle a la structure (IV).

La formation du produit (IV) implique un processus inattendu. Tenant compte des conditions dans lesquelles a lieu la réaction on propose e mécanisme réactionnel suivant :



On suppose que dans la première étape a lieu la formation du sel de cycloimmonium (VI), non isolable, suivie par l'apparition d'un intermédiaire ylurique (VII) par suite du processus de déhydrohalogénation du sel (VI); l'addition d'une molécule d'eau à l'ylure (VII) conduit, très probablement, à une pseudobase (VIII) qui par élimination d'acide clorhydrique conduit au produit final (IV).

## 3. Partie expérimentale

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL AH 60 et les spectres IR, sur un appareil de type UNICAM SP-200 (KBr).

3-Méthoxy-6-cloro-pyridazine (I) a été obtenue en traitant la 3,6-dicloropyridazine avec le méthoxyde de sodium [10].

3,6-Diméthoxy-pyridazine (II) a été préparée conformément aux indications de Schmidt et Druey [12].

Spectre IR (KBr)[1]: 3 050 (f), 2 900 (f), 1 650 (f), 2 810 (f), 1 480 (i), 1 440 (f), 1 400 (i), 1 350 (f), 1 260 (i), 1 190 (s), 850 (m), 770 (m) $cm^{-1}$.

*a) 1-Phénacyl-3-méthoxy-6-pyridazone (IV)*

On dissout 1,28 g (10 mMol) de 3-cloro-6-méthoxy-pyridazine et 1,99 g (10 mMol) de bromure de phénacyle dans du benzène, on laisse au repos pendant 24 heures. On ajoute au mélange réactionnel 1,5 ml de triéthylamine ; on chasse le solvant et recristallise le résidu dans de l'alcool éthylique. On obtient des cristaux prismatiques jaunes à p.f. 144°...145°C. Rd. 1,2...1,7 g (50...70%).

| *Analyse*: | $C_{13}H_{12}O_3N_2$ | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| P.M. 244,3 | Calculé | 63,90 | 4,95 | 11,40 |
| | Trouvé | 64,10 | 4,84 | 11,32 |

Spectre IR (KBr): 1 690 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ cétonique ; 1 660 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ pyridazonique.

Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS): multiplet $\delta$ = 8,00 ppm (2H, H *ortho* dans $COC_6H_5$); multiplet $\delta$ = 7,40...7,70 ppm (3H, *m*H + *p*H), singlet $\delta$ = 6,95 ppm (2H, $H_4$ + $H_5$), singlet $\delta$ = 5,45 ppm (2H, $CH_2$), singlet $\delta$ = 3,76 ppm (3H, $OCH_3$).

Spectre RMN dans le DMSO (DMSO $\delta$=2,50 ppm): multiplet $\delta$=7,95 ppm (2H, H *ortho* dans $COC_6H_5$); multiplet $\delta$ = 7,40...7,70 ppm (3H, *mH* + *p*H), doublet $\delta$ = 7,15 ppm (1H, $H_4$), $J_{4,5}$ = 9 Hz, doublet $\delta$ = 6,88 ppm (1H, $H_5$), $J_{5,4}$ = 9 Hz, singlet $\delta$ = 5,45 ppm (2H, $CH_2$).

*Reçue le 17 février 1976*

*Institut Polytechnique de Jassy,*
*Chaire de Chimie Organique et Macromoléculair*

## BIBLIOGRAPHIE

1. Petrovanu M., Ştefănescu E., Druţă I., Rev. Roumaine de Chim., **16** 7, 1107 (1971).
2. Ştefănescu E., Druţă I., Petrovanu M., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XVIII, s. IC, 165 (1972).
3. Ştefănescu E., Druţă I., Petrovanu M., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XIX, s. IC, 175 (1973).
4. Petrovanu M., Mai Van Tri, Bărboiu V., Rev. Roumaine Chim., 1975 (sous presse).
5. Petrovanu M., Mai Van Tri, Bul. Inst. polit. Iaşi, XXI (XXV), *3 — 4*, s. II, 53 (1975).
6. Kröhnke F., Zecher W., Chem. Ber., **95**, 1129 (1962).

[1]) f — faible, m — moyen, i — intense.

7. Petrovanu M., Sauciuc A., Gabe I., Zugrăvescu I., Rev. Roumaine Chim., **14**, 1153 (1969).
8. Albrecht H., Foehlich I., Habermalz U., Kröhnke F., Tetrahedron Letters, **37**, 3649 (1967).
9. Caproşu M., Petrovanu M., Druţă I., Zugrăvescu I., Bull. Soc. Chim. France, 1834 (1971).
10. Sauciuc A., Druţă I., Petrovanu M., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1789 (1971).
11. Katritzky A. R., Waring A. J., J. Chem. Soc., 1523 (1964).
12. Druey J., Meier K., Echenberger K., Helv. Chim. Acta, **37**, 121 (1954).

## PIRIDAZINIU–ILIDE

### VIII. Reacţia 3-metoxi-6-cloro-piridazinei cu bromura de fenacil

(Rezumat)

Reacţia 3-metoxi-6-cloro-piridazinei cu bromura de fenacil nu conduce la sarea cuaternară (VI) aşa cum era de aşteptat, ci la 1-fenacil-3-metoxi-6-piridazona (IV). Atribuirea structurii (IV) produsului format se face pe baza spectrelor IR şi RMN şi prin analogie cu datele din literatură. Se propune un mecanism pentru explicarea formării produsului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 547.86

# RECHERCHES SUR LES BENZO(*f*)QUINOLÉINIUM-YLURES

## I. SYNTHÈSE DE BENZO(*f*)QUINOLÉINIUM-YLURES

PAR

DO NHAT VAN, EUGENIA RUCINSCHI, I. DRUŢĂ et I. ZUGRĂVESCU

Membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

### 1. Introduction

Les N-ylures dérivées des composés N-hétéroaromatiques sont plus stables que les ammonium- ou immonium-ylures, grâce à l'extension de la charge cationique sur les noyaux aromatiques [1]. On observe toutefois une certaine différence entre les isoquinoléinium-ylures et les quinoléinium-ylures qui s'obtiennent difficilement et sont moins stables que les premières. On trouve la même situation si l'on compare la phtalazine à la quinoxaline, les sels de cette dernière diazine se transforment, en milieu basique, en pseudobases et pas en ylures [2].

Il parait que la position de l'atome d'azote dans le cas de la quinoléine et celle des deux hétéroatomes dans le cas de la quinoxaline représentent un facteur structurel important en ce qui concerne la faible capacité de ces deux N-hétérocycles de former des N-ylures.

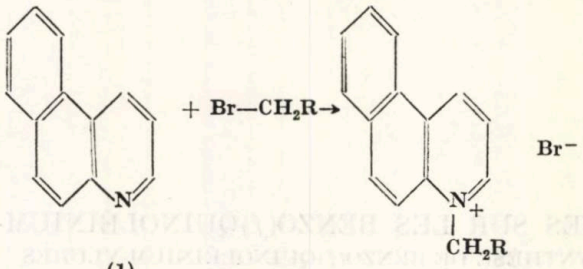
Pour préciser si ces différences de comportement sont dûes aux facteurs d'ordre stérique ou à la constante de basicité, nous nous sommes proposés d'étudier la synthèse et la réactivité des ylures dérivés de la benzo(*f*)quinoléine.

### 2. Partie théorique

On observe, en comparaison à la quinoléine, que l'apparition d'un deuxième cycle benzénique condensé en position *f* à la molécule de quinoléine n'affecte, du point de vue stérique, ni la réactivité de l'hétéroatome ni la valeur de sa constante de basicité.

Par contre, on constate une différence entre la quinoléine et la benzo(*f*)quinoléine en ce qui concerne la stabilisation de la charge cationique par résonance, à savoir cinq structures polaires pour la quinoléine et sept pour la benzo(*f*)quinoléine.

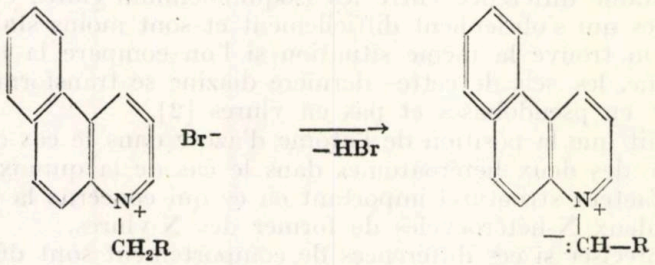
Pour obtenir des benzo(*f*)quinoléinium-ylures à carbanions monosubstitués, on a préparé, dans une première étape, quatre sels quaternaires en utilisant les bromures de phénacyle et *p*.nitrophénacyle et les bromeacétates d'éthyle et de méthyle :




(1)

(2) R = — $COC_6H_5$
(3) R = — $COC_6H_4NO_2$ (p)
(4) R = — $CO_2Et$
(5) R = — $CO_2Me$

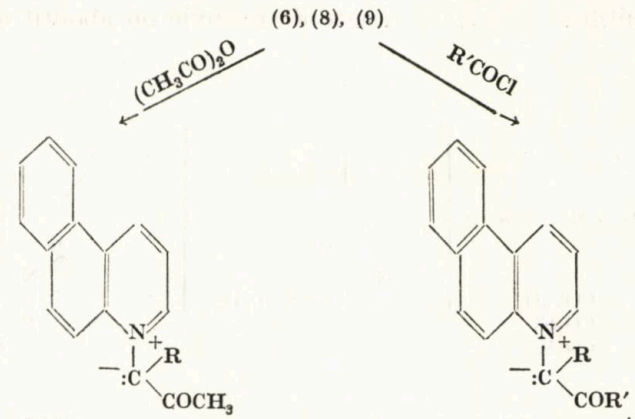
Par l'élimination de l'acide bromhydrique sous l'action des agents basiques, les sels conduisent aux benzo(*f*)quinoléinium-ylures :




(6) R = — $COC_6H_5$
(7) R = — $COC_6H_4$—$NO_2$ (p)
(8) R = — $CO_2Et$
(9) R = — $CO_2Me$

Les N-ylures obtenus en solution de $CHCl_3$, $CH_2Cl_2$ et $C_6H_6$ sont, comme la plupart des ylures à carbanions monosubstitués dérivés des N-hétérocycles, peu stables et nonisolables [3,] [4]. Mais ils peuvent être utilisés *in situ* pour la synthèse des ylures à carbanion disubstitué ainsi que dans les réactions de cycloadditions, qui seront présentées dans deux travaux en cours de préparation.

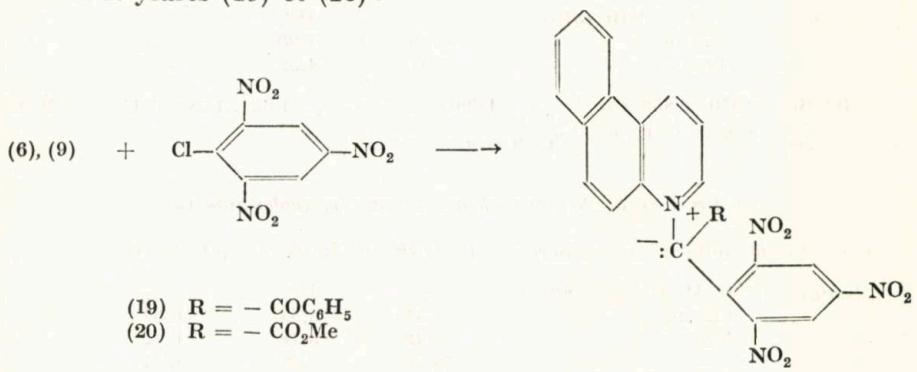
Par des réactions d'acylations *in situ* effectuées sur les ylures (6), (8), (9) on a obtenu des benzo(*f*)quinoléinium ylures à carbanions disubstitués.




(10) R = — $COC_6H_5$
(11) R = — $CO_2Et$
(12) R = — $CO_2Me$
(13) R = — $COC_6H_5$, R′ = — $C_6H_5$
(14) R = — $CO_2Et$, R′ = — $C_6H_5$

(15) R = — $CO_2Me$, R′ = — $C_6H_5$
(16) R = — $COC_6H_5$, R′ = — $C_6H_4NO_2$
(17) R = — $CO_2Et$, R′ = — $C_6H_4NO_2$
(18) R = — $CO_2Me$, R′ = — $C_6H_4NO_2$

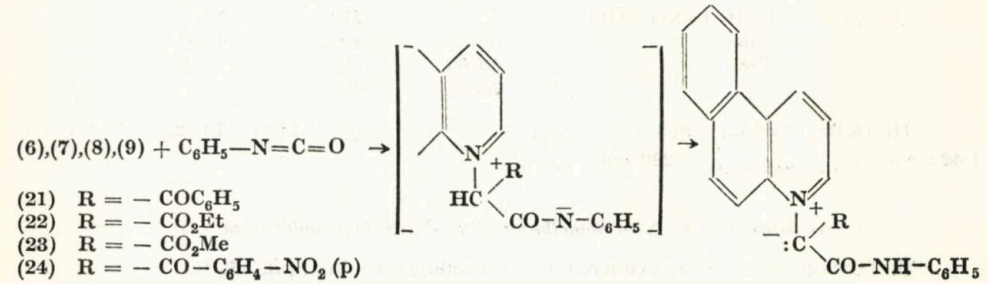
De même les ylures (6), (9), traités par le chlorure de picryle, conduisent aux N-ylures (19) et (20) :




(19) R = — $COC_6H_5$
(20) R = — $CO_2Me$

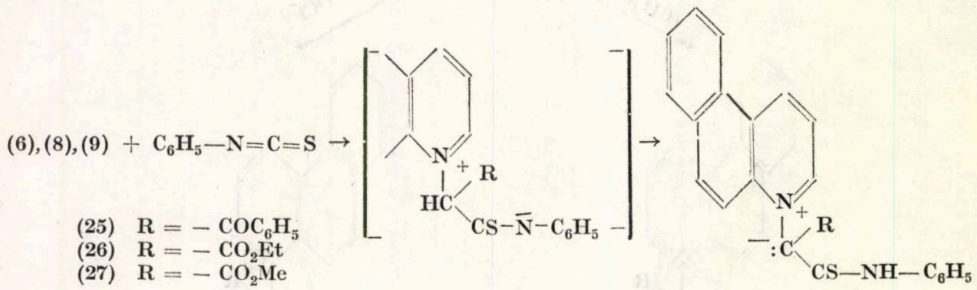
À l'exception de l'isoquinoléinium-benzoyl-picryl-méthylure [5], les produits (19) et (20) ne conduisent pas aux dérivés indoliseniques par l'élimination d'acide nitreux.

Par l'addition de l'isocyanate de phényle sur les ylures (6)...(9) on obtient, par transfert de proton 1—3, des nouveaux ylures stables (21)...(24) :




(21) R = — $COC_6H_5$
(22) R = — $CO_2Et$
(23) R = — $CO_2Me$
(24) R = — $CO-C_6H_4-NO_2$ (p)

tandis qu'en utilisant l'isothiocyanate de phényle on aboutit aux produits (25)...(27) :




## 3. Partie expérimentale

a) *Bromure de N-phénacyl-benzo(f)quinoléinium (2)*

On dissout 1,8 g (0,01 mol) de benzo(*f*)quinoléine dans 20 ml de benzène anhydre et on mélange avec une solution de 2 g (0,01 mol) bromure de phénacyle dans 20 ml benzène. Après 48 heures on sépare le produit cristallin formé. P.f. 250°...251°C.

| *Analyse* : | $C_{21}H_{16}NOBr$ (378) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 66,36 | 4,23 | 3,70 |
| | Trouvé | 66,65 | 4,52 | 3,80 |

IR(KBr) : 2 950, 2 858 $cm^{-1}$ $\nu_{CH_2}$ ; 1 690 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 621, 1 582, 1 458, 1 359 $cm^{-1}$ $\nu_{C-C\ aromatiques}$ ; 1 233, 1 012 $cm^{-1}$ $\nu_{C-H\ aromatiques}$.

b) *Bromure de N-p.nitrophénacyl-benzo(f)quinoléinium (3)*

On l'obtient de la même manière que (2). Cristaux incolores ; p.f. 230°C.

| *Analyse* : | $C_{21}H_{15}BrN_2O_3$ (423) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 59,57 | 3,54 | 6,61 |
| | Trouvé | 59,43 | 3,18 | 6,42 |
| | | 59,26 | 3,27 | 6,57 |

IR (KBr) : 2 945, 2 860 $cm^{-1}$ $\nu_{CH_2}$ ; 1 702 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 539, 1 537 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2}$.

c) *Bromure de N-carbéthoxyméthyl-benzo(f)quinoléinium (4)*

Même voie de synthèse que (2). Cristaux ; p.f. 119°...121°C.

| *Analyse* : | $C_{17}H_{16}BrNO_2$ (346) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 58,95 | 4,62 | 4,04 |
| | Trouvé | 58,64 | 4,53 | 4,13 |
| | | 58,52 | 4,37 | 4,21 |

IR (KBr) : 2 952, 2 863 $cm^{-1}$ $\nu_{CH_2}$ ; 1 738 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 621, 1 602, 1 583, 1 468, 1 422 $cm^{-1}$ $\nu_{C-C\ aromatiques}$, 1 220 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$.

d) *Bromure de N-carbométhoxyméthyl-benzo(f)quinoléinium (5)*

On l'obtient de la même manière que (2). Produit cristallin ; p.f. 155°C.

| *Analyse* : | $C_{16}H_{14}BrNO_2$ (332) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 57,83 | 4,21 | 4,21 |
| | Trouvé | 57,34 | 4,32 | 4,19 |
| | | 57,47 | 4,46 | 4,32 |

IR (KBr) : 2 948, 2 861 $cm^{-1}$ $\nu_{CH_2}$ ; 1 743 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 830, 1 204 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$.

e) *Benzo(f)quinoléinium-benzoyl-acéthyl-méthylure (10)*

À une solution de 0,01 mol du sel (2) dans 40 ml chloroforme on ajoute 0,01 mol anhydride acétique et 0,01 mol triéthylamine. Le mélange doit être agité pendant 3 heures et on le laisse à la température ambiante pendant la nuit. On lave la solution chloroformique avec de l'eau et puis on la sèche sur du $Na_2SO_4$ anhydre. Après l'éloignement du solvent le résidu est récristallisé dans l'acétonitrile. Produit orange ; p.f. 155°...156°C.

| *Analyse* : | $C_{23}H_{17}NO_2$ (339) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 81,41 | 5,01 | 4,12 |
| | Trouvé | 79,87 | 5,18 | 4,36 |
| | | 80,15 | 5,35 | 4,25 |

IR (KBr) : 1 524 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 596, 1 575 $cm^{-1}$ $\nu_{C-C}$.

RMN ($CDCl_3$) : $\delta$ ppm singlet = 1,86 (3 H, $CH_3$) ; multiplet 7,23...8,40 (12 H aromatiques) ; doublet = 8,58 (1 H), $J$ = 6,7 Hz ($H_{10}$) ; doublet 9,2 (1 H), $J$ = 8 Hz ($H_2$).

f) *Benzo(f)quinoléinium-acétyl-carbéthoxy-méthylure (11)*

On l'obtient d'une maniére analogue à (10). Cristaux oranges ; p.f. 158°...160°C.

| *Analyse* : | $C_{19}H_{17}NO_3$ (307) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 74,28 | 5,53 | 4,56 |
| | Trouvé | 74,54 | 5,62 | 4,77 |
| | | 74,62 | 5,75 | 4,83 |

IR (KBr); 1 726 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ estérique}$ ; 1 590 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ cétonique}$, 1 195, 1 175 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$.

g) *Benzo(f)quinoléinium-acéthyl-carbométhoxy-méthylure (12)*

Synthèse dans des conditions analogues à (10). Produit orange ; p.f. 235°...237°C.

| *Analyse* : | $C_{18}H_{15}NO_3$ (293) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 73,72 | 5,11 | 4,77 |
| | Trouvé | 73,54 | 5,17 | 4,54 |
| | | 73,42 | 5,26 | 4,41 |

IR (KBr) : 1 726 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ estérique}$; 1 590 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ cétonique}$; 1 195,1 175 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$.

h) *Benzo(f)quinoléinium-dibenzoyl-méthylure (13)*

Mode opératoire analogue à (10). Cristaux oranges ; p.f. 230°...231°C (recristallisé dans méthanol).

| *Analyse* : | $C_{28}H_{19}NO_2$ (401) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 83,79 | 4,73 | 3,49 |
| | Trouvé | 83,67 | 4,72 | 3,70 |

IR (KBr) : 3 092 $cm^{-1}$ $\nu_{C=H\ aromatique}$ ; 1 510 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$.

i) *Benzo(f)quinoléinium-benzoyl-carbéthoxy-méthylure (14)*

Même voie de synthèse que (10). Cristaux oranges ; p.f. 142°...143°C.

| *Analyse* : | $C_{24}H_{19}NO_3$ (369) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 78,04 | 5,14 | 3,97 |
| | Trouvé | 77,86 | 5,05 | 4,18 |
| | | 77,73 | 4,97 | |

IR (KBr) : 1 639, 1 498 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 234, 1 186, 1 159 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$ .

RMN ($CDCl_3$) : $\delta$ ppm triplet = 0,32 (3 H, $CH_3$) $J$ = 7 Hz ; quadruplet=3,8 (2 H,$CH_2$) $J$ = 7 Hz ; multiplet = 7,17...8,40 (11 H aromatiques) ; doublet = 8,0 (1 H) $J$ = 6 Hz ($H_{10}$) ; doublet = 9,33 (1 H) $J$ = 8 Hz ($H_2$).

j) *Benzo(f)quinoléinium-benzoyl-carbométhoxy-méthylure (15)*

Même voie de synthèse que (10). Cristaux oranges (benzène) ; p.f. 136°C.

| *Analyse* : | $C_{23}H_{17}NO_3$ (355) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 77,76 | 4,78 | 3,94 |
| | Trouvé | 77,65 | 4,80 | 4,15 |
| | | 77,53 | 4,98 | |

IR (KBr) : 1 640, 1 497 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 232, 1 160 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$ .

RMN ($CDCl_3$) : $\delta$ ppm. singlet = 3,5 (3 H, $CH_3$), multiplet = 8, (11 H aromatiques), doublet = 8,0 (1 H) $J$ = 6 Hz ($H_{10}$), doublet = 9,33 (1 H) $J$ = 8 Hz ($H_2$).

k) *Benzo(f)quinoléinium-benzoyl-p.nitrobenzoyl-méthylure (16)*

On suspend 0,01 mol (2) dans 20 ml $CH_2Cl_2$ , on ajoute 0,01 mol chlorure de *p*.nitrobenzoyle et 0,02 mol de triéthylamine, on agite environ 2 heures, on lave avec de l'eau et on sèche la solution de chlorure de méthylène sur $Na_2SO_4$ anhydre. On évapore le solvent et le résidu est recristallisé dans du benzène. Cristaux oranges ; p.f. 274°...275°C.

| *Analyse* : | $C_{28}H_{18}N_2O_4$ (446) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 75,33 | 4,03 | 6,27 |
| | Trouvé | 75,49 | 4,46 | 5,79 |
| | | 75,83 | 4,12 | 5,89 |

IR (KBr) : 3 110 $cm^{-1}$ $\nu_{C-H\ aromatique}$ ; 1 529 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 537 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2}$ .

RMN ($CDCl_3$) : $\delta$ ppm. multiplet = 6,8...8,45 (16 H aromatiques), doublet = 8,83 (1 H) $J$ = 6 Hz ($H_{10}$), doublet = 9,36 (1 H) $J$ = 8 Hz ($H_2$).

l) *Benzo(f)quinoléinium-p.nitrobenzoyl-carbéthoxy-méthylure (17)*

On l'obtient de la même façon que (16). Cristaux oranges ; p.f. 284°...285°C.

| *Analyse* : | $C_{24}H_{18}N_2O_5$ (414) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 69,57 | 4,34 | 6,76 |
| | Trouvé | 69,85 | 4,49 | 6,24 |
| | | 70,03 | 4,62 | 6,43 |

IR (KBr) : 1 736, 1 530 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 530 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2}$ ; 1 240 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$ .

m) *Benzo(f)quinoléinium-p.nitrobenzoyl-carbométhoxy-méthylure (18)*

Mode opératoire analogue à (16). Cristaux oranges ; p.f. 309°...310°C.

| *Analyse* : | $C_{23}H_{16}N_2O_5$ (400) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 69,00 | 4,00 | 7,00 |
| | Trouvé | 68,54 | 4,18 | 7,24 |
| | | 68,76 | 4,32 | 7,35 |

IR (KBr) : 1 680, 1 572 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 240 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$ ; 1 530 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2}$ .

n) *Benzo(f)quinoléinium-picryle-benzoyl-méthylure (19)*

On suspend 0,01 mol (2) et 0,01 mol chlorure de picryle dans 40 ml chlorure de méthylène, on ajoute 0,02 mol triéthylamine, on agite environ 2 heures, on lave trois fois avec de l'eau, on sèche sur $Na_2SO_4$ anhydre. Cristaux mauves (dans un mélange chloroforme—éther de pétrole) ; p.f. 175°C.

| *Analyse* : | $C_{27}H_{16}N_4O_7$ (508) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 63,77 | 3,14 | 11,02 |
| | Trouvé | 63,62 | 3,54 | 10,85 |
| | | 63,51 | 3,32 | 10,73 |

IR (KBr) : 1 620 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 537, 1 525, 1 332 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2}$.

o) *Benzo(f)quinoléinium-picryle-carbométhoxy-méthylure (20)*

On le prépare comme (19). Cristaux mauves ; p.f. 245°...247°C.

| *Analyse* : | $C_{22}H_{14}N_4O_8$ (462) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 57,14 | 3,03 | 12,12 |
| | Trouvé | 57,35 | 3,15 | 11,85 |
| | | 57,47 | 3,27 | 11,76 |

IR (KBr) : 1 701 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 594, 1 435 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2}$ ; 1 255 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$.

p) *Benzo(f)quinoléinium-N-phénacylamino-benzoylméthylure (21)*

On suspend 0,01 mol (2) dans 20 ml chloroforme, on ajoute 0,01 mol isocyanate de phényle et 0,01 mol triéthylamine, on agite environ 2 heures, on lave avec de l'eau et puis on sèche la solution chloroformique sur $Na_2SO_4$ anhydre. Cristaux rouges (dans l'alcool méthylique) ; p.f. 238°C.

| *Analyse* : | $C_{28}H_{20}N_2O_2$ (416) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 80,76 | 4,80 | 6,73 |
| | Trouvé | 81,07 | 4,95 | 7,17 |

IR (KBr) : 3 400 $cm^{-1}$ $\nu_{NH}$ ; 1 628 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ amidique}$ ; 1 500 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$.

RMN ($CDCl_3$) : $\delta$ ppm. multiplet = 6,75...8,24 (18 H aromatiques), doublet =9,2 (1 H) $J$ = 8 Hz ($H_2$), singlet = 12,6 (H, NH).

q) *Benzo(f)quinoléinium-N-phénylamido-carbéthoxy-méthylure (22)*

On l'obtient de la même façon que (21). Cristaux oranges ; p.f. 164°...168°C.

| *Analyse* : | $C_{24}H_{20}N_2O_3$ (384) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 75,00 | 5,20 | 7,29 |
| | Trouvé | 74,35 | 4,86 | 7,38 |
| | | 74,61 | 4,97 | 7,46 |

IR (KBr) : 3 325 $cm^{-1}$ $\nu_{NH}$ ; 1 632 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ amidique}$ ; 1 728 $cm^{-1}$ $_{C=O\ estérique}$.

r) *Benzo(f)quinoléinium-N-phénylamido-carbométhoxy-méthylure (23)*

On le prépare comme (21). Cristaux oranges ; p.f. 146°...148°C.

| *Analyse* : | $C_{23}H_{18}N_2O_3$ (378) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 74,59 | 4,86 | 7,56 |
| | Trouvé | 74,32 | 4,75 | 7,45 |
| | | 74,18 | 4,64 | 7,36 |

IR (KBr) : 3 300 $cm^{-1}$ $\nu_{NH}$ , 1 633 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ amide}$ , 1 738 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ estérique}$.

s) *Benzo(f)quinoléinium-N-phénylamido-p.nitrobenzoylméthylure (24)*

Mode opératoire analogue à (21). Cristaux oranges ; p.f. 243°...244°C.

| *Analyse* : | $C_{28}H_{19}N_3O_4$ (461) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 72,88 | 4,12 | 9,11 |
| | Trouvé | 72,79 | 4,58 | 9,27 |
| | | 72,60 | 4,52 | 9,35 |

t) *Benzo(f)quinoléinium-N-phénylthioamodo-benzoyl-méthylure (25)*

On le prépare comme (21). Cristaux rouges ; p.f. 263°...264°C.

| *Analyse* : | $C_{28}H_{20}N_2OS$ (432) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 77,77 | 4,62 | 6,48 |
| | Trouvé | 77,45 | 4,28 | 6,39 |

IR (KBr) : 3 456 $cm^{-1}$ $\nu_{NH}$ ; 1 515 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 190 $cm^{-1}$ $\nu_{C=S}$ .

RMN ($CDCl_3$) : $\delta$ = ppm. multiplet = 6,82...8,56 (17 H aromatiques), doublet = = 8,82 (1H) $J$ = 6 Hz ($H_{10}$), doublet = 9,24 (1 H) $J$ = 8 Hz ($H_2$).

u) *Benzo(f)quinoléinium-N-phénylthioamido-carbéthoxy-méthylure (26)*

On l'obtient de la même façon que (21). Cristaux oranges ; p.f. 198°...199°C.

| *Analyse* : | $C_{24}H_{20}N_2O_2S$ (400) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 72,00 | 5,00 | 7,00 |
| | Trouvé | 71,72 | 5,12 | 7,18 |
| | | 71,54 | 5,24 | 7,27 |

IR (KBr) : 3 380 $cm^{-1}$ $\nu_{NH}$ ; 1 735 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 200 $cm^{-1}$ $\nu_{C=S}$ .

v) *Benzo(f)quinoléinium-N-phénylthioamido-carbométhoxy-méthylure (27)*

Mode opératoire analogue à (21). Cristaux rouges ; p.f. 232°...233°C.

| *Analyse* : | $C_{23}H_{18}N_2O_2S$ (386) | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|---|
| | Calculé | 71,50 | 4,66 | 7,25 |
| | Trouvé | 71,25 | 4,35 | 7,42 |
| | | 71,16 | 4,26 | 7,54 |

IR (KBr) : 3 380 $cm^{-1}$ $\nu_{NH}$ ; 1 724 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 197 $cm^{-1}$ $\nu_{C=S}$ .

*Reçue le 30 juin 1976*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Chaire de Chimie Organique et*
*Macromoléculaire*

BIBLIOGRAPHIE

1. Zugrăvescu I., Petrovanu M., *Chimia N-ilidelor*. Ed. Junimea, Iaşi, 1974, 17.
2. Ungureanu M., Druţă L., Zugrăvescu I., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XX, *1*, s. I C, 29 (1974).
3. Petrovanu M., Sauciuc A., Gabe L., Zugrăvescu I., Rev. Roum. Chim., **14**, 1153 (1969).
4. Carp E., Dorneanu M., Zugrăvescu I., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XX, *1*, s. I C, 35 (1974).
5. Kröhnke F., Schemuss H., Chem. Ber., **70**, 1728 (1937).

## CERCETĂRI ASUPRA BENZO(*f*)CHINOLINIUM-ILIDELOR

### I. Sinteza benzo(*f*)chinolinium-ilidelor

(Rezumat)

Prin adiţia bromurii de fenacil sau a α-haloesterilor la benzo(*f*)chinolină s-au preparat sărurile (2)...(5), care în mediu bazic conduc la ilidele carbanion-monosubstituite (6)...(9). Dacă reacţia de dehidrohalogenare este efectuată în prezenţă de anhidride, cloruri acide, clorură de picril, izocianat sau izotiocianat, se obţin ilide carbanion-disubstituite.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 667.211

# COLORANȚI AZOICI OBȚINUȚI PRIN DIAZOTAREA N(2,4-DINITRO-FENIL)-*o*-DIANISIDINEI ȘI CUPLAREA CU DIFERITE COMPONENTE DE CUPLARE

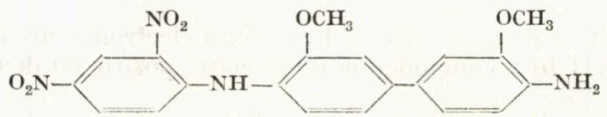
DE

GH. LUPUȘOR și VALERIA GORDUZA

## 1. Introducere

N(2,4-dinitro-fenil)-*o*-Dianisidina (I) a fost sintetizată prin condensarea 2,4-dinitro-clorbenzenului cu *o*-dianisidina în raport molar 1 : 1 [1].

N-(2,4-dinitro-fenil)-*o*-Dianisidina (I) este un compus solid, amorf, de culoare brun-roșcat, p.t. 228°C, insolubil în apă și solvenți organici, puțin solubil în acid acetic glacial, la cald.




(I)

Compusul (I) a fost valorificat ca pigment [1] și ca intermediar pentru obținerea unor coloranți de sulf [2]. Posedă o grupă amino liberă, în poziția *para* a scheletului difenilic,capabilă de a participa la reacția de diazotare.

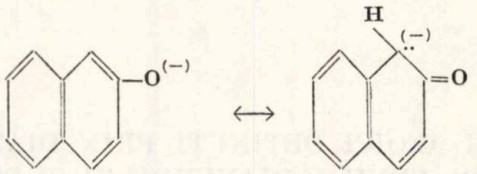
În lucrarea de față se prezintă un procedeu de preparare a 11 coloranți azoici noi, prin diazotarea N-(2,4-dinitro-fenil)-*o*-dianisidinei și cuplarea diazoderivatului obținut cu diferite componente de cuplare.

## 2. Partea teoretică

Obținerea coloranților azoici se realizează prin diazotarea aminelor aromatice primare și cuplarea cu componente de cuplare adecvate, a diazoderivatului format.

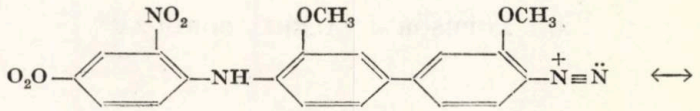
Amina primară aromatică este, în cazul de față, produsul (I), care conține două grupe metoxilice ( $-OCH_3$) pe scheletul difenilic și două grupe nitrice ( $-NO_2$) în nucleul benzenic. În general, prezența grupelor nitro micșorează bazicitatea grupei amino, împiedică formarea de săruri solubile și, astfel, reduce viteza de diazotare. Grupele metoxi aflate în poziția *orto* față de grupa diazoniu contribuie la stabilizarea sării de diazoniu.

Componentele de cuplare utilizate, conţinînd grupe hidroxilice, sînt activate în mediu alcalin, datorită formării ionului fenolat (naftolat), reprezentat prin structurile limită (II a) şi (II b) :

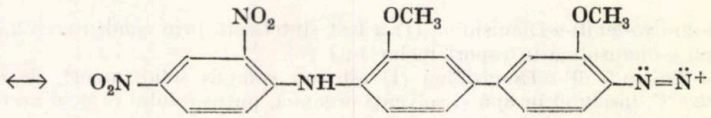


(II a) (II b)

Atacul ionului diazoniu, reprezentat prin structura (III b),



(III a)

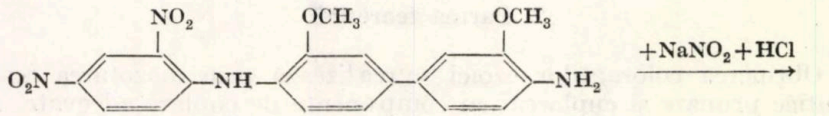


(III b)

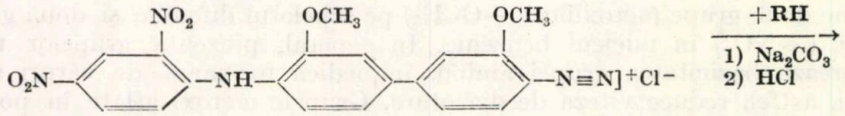
conţinînd un atom de azot cationoid cu sextet electronic, are loc în poziţia 1 din structura (II b) a componentei de cuplare, poziţie cu densitate de electroni maximă [3].

Deplasarea de electroni în ionul diazoniu, în sensul formării structurii (III b), este redusă, fiind impiedicată pe de o parte de faptul că efectul atrăgător de electroni al grupelor nitro din poziţiile *orto* şi *para* ale nucleului benzenic nu se exercită asupra grupei diazo datorită grupei de izolare —NH— şi, pe de altă parte, ca urmare a efectului respingător de electroni al grupelor metoxi. Acest fapt explică viteza redusă a reacţiei de cuplare în cazul preparării coloranţilor azoici, folosind N-(2,4-dinitro-fenil)-*o*-dianisidina drept componentă diazotabilă.

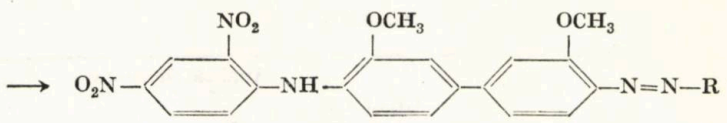
Coloranţii (IV)...(XIV) au fost obţinuţi conform următoarei scheme de reacţii :



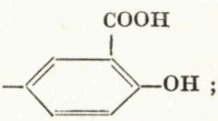
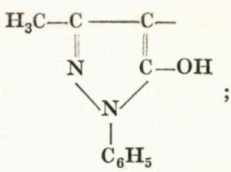
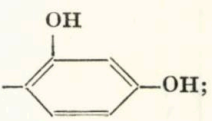
(I)

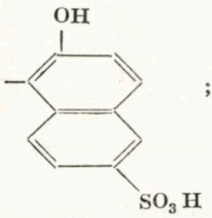
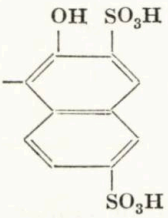
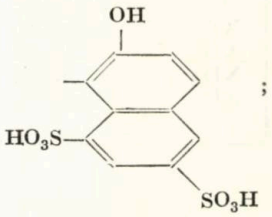


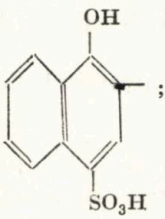
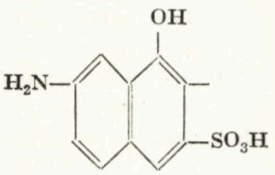
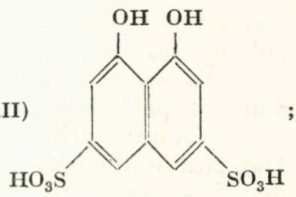
(III)

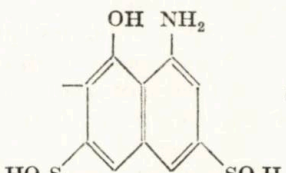
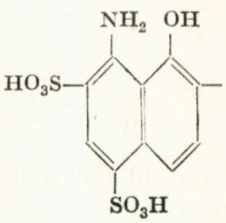


(IV)...(XIV)

R : (IV)  ; (V)  ; (VI)  ;

(VII)  ; (VIII)  ; (IX)  ;

(X)  ; (XI)  ; (XII)  ;

(XIII)  ; (XIV) 

Coloranții, separați prin precipitare cu acid clorhidric și filtrare la vid, au fost caracterizați prin analiză elementară (dozare de azot prin metoda D u m a s), maximul de absorbție în domeniul vizibil și probe tinctoriale.

Rezultatele analizei elementare, prezentate în tabelul 1, dovedesc o bună concordanță cu valorile calculate. Valorile maximelor de absorbție corespund rezultatelor probelor tinctoriale efectuate pe bumbac.

Colorantul (IV), obținut prin cuplarea diazoderivatului (III) cu acid salicilic, prezintă culoarea cea mai deschisă.

Tabelul 1

| Compusul | Formula brută | Greutatea moleculară | Analiză elementară | | Spectrul de absorbție în domeniul vizibil $\lambda_{max}$, [mμ] |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | % N calculat | % N găsit | |
| IV | $C_{27}H_{21}N_5O_9$ | 559 | 12,60 | 12,18 | 420 |
| V | $C_{29}H_{25}N_7O_7$ | 583 | 16,80 | 16,54 | 465 |
| VI | $C_{26}H_{21}N_5O_8$ | 531 | 13,16 | 12,94 | 495 |
| VII | $C_{30}H_{23}N_5O_{10}S_1$ | 645 | 10,90 | 10,71 | 510 |
| VIII | $C_{30}H_{23}N_5O_{13}S_2$ | 725 | 9,65 | 9,51 | 510 |
| IX | $C_{30}H_{23}N_5O_{13}S_2$ | 725 | 9,65 | 9,48 | 490 |
| X | $C_{30}H_{23}N_5O_{10}S_1$ | 645 | 10,90 | 10,68 | 540 |
| XI | $C_{30}H_{24}N_6O_{10}S_1$ | 660 | 12,70 | 12,39 | 520 |
| XII | $C_{30}H_{23}N_5O_{14}S_2$ | 741 | 9,42 | 9,29 | 560 |
| XIII | $C_{30}H_{24}N_6O_{13}S_2$ | 740 | 11,36 | 11,21 | 570 |
| XIV | $C_{30}H_{24}N_6O_{13}S_2$ | 740 | 11,36 | 11,18 | 580 |

Colorantul (V), obținut prin cuplare cu componenta pirazolonică, manifestă un efect batocrom, datorită prezenței a două cicluri. Acest efect batocrom este slab, deoarece nucleul sulfo-fenil, legat de $N^1$ al metil-pirazolonei, nu are asigurată coplanaritatea.

În cazul colorantului (VI) efectul batocrom este provocat de cele două grupe hidroxilice conținute de rezorcină.

Coloranții (VII)...(IX) sînt cuplați în poziția α a nucleului naftalenic. Datorită împiedicării sterice a poziției 8, culoarea acestor compuși este mai deschisă decît cea a coloranților (X)...(XIV), cuplați în poziția β.

Compararea coloranților (XIII) și (XIV) conduce la observarea unui efect batocrom în cazul ultimului compus. În timp ce la colorantul (XIII) se manifestă un efect steric de împiedicare a coplanarității, provocat de prezența unei grupe sulfonice în vecinătatea grupei azo, în colorantul (XIV) este asigurată coplanaritatea moleculei datorită prezenței celor două grupe sulfonice în al doilea nucleu al naftalinei, ceea ce explică efectul batocrom înregistrat.

Colorantul (XII), obținut prin cuplare cu acid cromotrop, prezintă două grupe hidroxilice în pozițiile 1 și 8 ale nucleului naftalenic și este susceptibil de a forma complecși cu cromul. Probele tinctoriale preliminare arată că tratarea materialelor vopsite cu săruri de crom determină o adîncire a culorii și o îmbunătățire a rezistenței vopsirilor față de diferiți factori.

## 3. Partea experimentală

a) *Diazotarea N-(2,4-dinitro-fenil)-o-dianisidinei*

2,05 g N-(2,4-dinitro-fenil)-*o*-dianisidină se ampastează cu 30 ml apă și 1,5 ml HCl ($d$ = = 1,19). După fierbere, sub agitare, 15 min, suspensia obținută se răcește cu gheață, la 5°...10°C. Peste suspensia răcită se adaugă o soluție formată din 0,35 g azotit de sodiu și 10 ml apă. Se agită 1 h, la 5°...10°C, pentru perfectarea diazotării.

b) *Prepararea coloranților azoici*

S-au efectuat cuplări, în mediu alcalin, în raport molar 1 : 1, cu următoarele componente de cuplare: acid salicilic, 1-sulfo-fenil-3-metil-5-pirazolonă, rezorcină, acid Schäffer, sare R, sare G, acid Neville-Winter, acid gama, acid cromotrop, acid H, acid Chicago SS.

Alcalinitatea mediului a fost asigurată prin adăugarea la soluțiile apoase ale componentelor de cuplare, a unei soluții de 20% carbonat de sodiu. Suspensia sării de diazoniu se introduce repede, sub agitare, peste soluția alcalină a componentei de cuplare, la 5°...10°C. Se verifică alcalinitatea mediului cu hîrtie indicator galben brillant. Se continuă agitarea la aceeași temperatură, timp de 1...3 h, după caz. Coloranții se separă prin precipitare cu acid clorhidric ($d = 1{,}19$) (indicator universal) și filtrare la vid, fiind purificați prin spălări repetate pe filtru.

## 4. Concluzii

1. N-(2,4-dinitro-fenil)-*o*-dianisidina poate fi utilizată în calitate de componentă de diazotare.

2. Diazoderivatul N-(2,4-dinitro-fenil)-*o*-dianisidinei a fost cuplat, în mediu alcalin, cu diferite componente de cuplare, obținîndu-se 11 noi coloranți azoici.

3. Compoziția compușilor sintetizați a fost evidențiată prin analiză elementară.

4. Valorile maximelor de absorbție, în domeniul vizibil, ale coloranților preparați corespund culorilor obținute pe bumbac, în probele tinctoriale efectuate.

5. S-au stabilit relațiile dintre structura și culoarea compușilor preparați.

*Primită la 5 martie 1976*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de chimie organică*
*și macromoleculară*

BIBLIOGRAFIE

1. Lupușor Gh., Dumitrescu Sv., Bul. Inst. polit. Iași, **II (VI)**, *1—2*, 131 (1956).
2. Lupușor Gh., Ifrim S., Bul. Inst. polit. Iași, **XIV (XVIII)**, *1—2*, 259 (1968).
3. Zollinger H., *Azo and Diazo Chemistry. Aliphatic and Aromatic Compounds.* Interasci. Publ. Inc., New York-London, 1961, 18.

## AZO DYES OBTAINED BY DIAZOTIZATION OF N(2,4-DINITRO-PHENYL)-*o*-DIANISIDINE AND COUPLING WITH DIFFERENT COUPLING COMPONENTS

(Summary)

N-(2,4-dinitro-phenyl)-*o*-Dianisidine may be used as a diazotization component.

The N-(2,4-dinitro-phenyl)-*o*-dianisidine diazoderivative was coupled, in alkali medium, with different coupling components, 11 new azo dyes being thus obtained. The composition of the synthesised compounds was evidenced by elemental analysis.

The values of the visible absorption maxima of the prepared compounds correspond to the colours obtained on cotton, in the accomplished tinctorial samples.

Relations have been settled between the structure and the colours of the synthesised compounds.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C.D. 615.779.932

# PÉNICILLINES DE SEMI-SYNTHÈSE À RESTES MORPHOLYNO-SULFONYL DANS LE NOYAU PHÉNOXYL DE LA MOLÉCULE*)

PAR

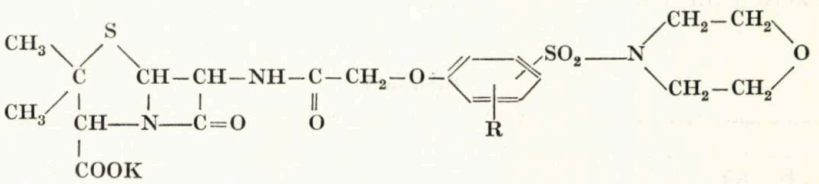
GH. BOTEZ, M. GRIGORAŞ, S. IONESCU et M. JALUBA

## 1. Introduction

Pendant vingt années la seule possibilité d'obtenir des nouvelles pénicillines a été représentée par la biosynthèse dirigée, en utilisant des précurseurs dans le processus de fermentation. Après la découverte de l'acide 6-amino-pénicillanique par B a t c h e l o r (1959) [1], est devenue possible la synthèse d'un grand nombre des pénicillines possédant des chaînes latérales trés variées qui ne sont pas accessibles par voie fermentative, leurs actions antibactériennes ainsi que leurs propriétés pharmacologiques dépendant de la structure de l'acide participant à la chaîne latérale.

La synthèse des ces nouvelles pénicillines a été imposée par les exigences de la thérapeutique moderne qui réclame des médicaments caractérisés par un large spectre antibactérien, par une bonne stabilité au pH acide, par une résistance suffisante par rapport à la pénicillinaze et par l'absence de la toxicité.

Nos recherches ont étés dirigées vers les pénicillines de semisynthèse analogues à la pénicilline V, contenant des restes morpholyno-sulfonyl dans le noyau phénoxyl de la molécule, ayant la formule générale suivante :



dans laquelle R =H, Cl, $-CH_3$, $-OCH$.

L'étude de ces pénicillines nous a été inspiré par les considérations suivantes :

a) L'administration d'une pénicilline conjointement à une sulfamide (l'acide *p*-(di-*n*-propyl-sulfamil)-benzoïque) a comme résultat un blocage de l'excrétion rénale de la pénicilline [2]. On peut supposer qu'en introduisant des restes morpholyno-sulfonyl dans la chaîne latérale de la pénicilline il en résultera des dérivés à action retardataire réclamés par la thérapeutique.

*) Présentée au Congrès international de Chimie, Bucarest, 1970.

b) La combinaison chimique de la pénicilline V à différentes sulfamides [3] conduit à des produits résistents par rapport à la pénicillinaze.

c) L'administration simultane de la phénéticilline et de quelques sulfamides a comme résultat un effet plus rapide et plus complet que celui obtenu par une administration séparée [4].

## 2. Résultats de la recherche

Pour la synthèse des pénicillines avec des restes morpholyno-sulfonyl dans la molécule on a utilisé la méthode d'acilation de l'acide 6-AP par les chlorures des acides morpholyno-sulfonyl-phénoxy-acétiques [5], en solution de dichlore-méthan et en présence de triéthylamine.

La méthode a été modifiée par nous [9]. Nous avons obtenu ainsi des pénicillines de haute pureté (100%) et nous avons évité les émulsions stables, habituelles pendant l'extraction.

Par cette voie on a synthétisé les pénicillines données dans le tableau 1.

On observe que les dérivés *ortho*-substitués ont une bonne stabilité par rapport à la pénicillinaze, supérieure à celle de l'oxaciline. La dernière diminue son activité, après une heure à 37°C, en solution de pénicillinaze, de 100% à 64%.

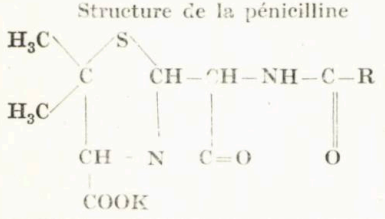
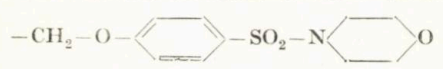
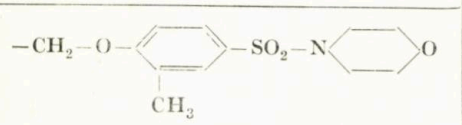
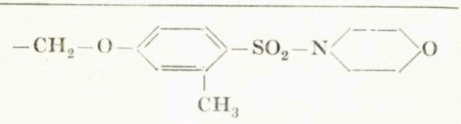
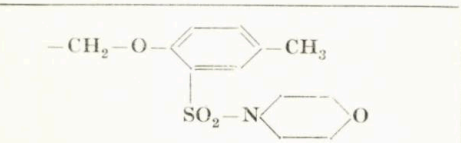
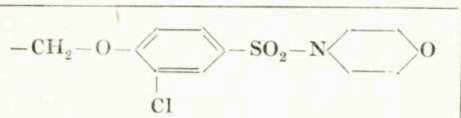
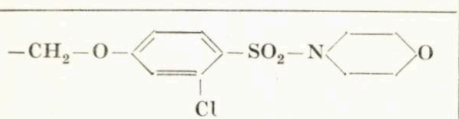
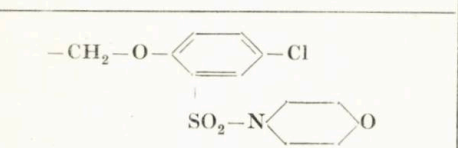
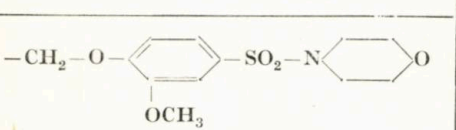
Les spectres IR de ces pénicillines montrent un maximum d'absorbtion à 1 776 $cm^{-1}$ qui caractérise le noyau β-lactamique et deux maximums à 1 680 et à 1 520 $cm^{-1}$ qui caractérisent les amides secondaires [6].

La résistance à l'action des acides a été établie par des déterminations cinétiques. En utilisant des solutions de pénicilline 0,001 M, apportées au pH de la détermination par des solutions tampon, on a suivi, par voie iodométrique, la variation en temps de l'activité des pénicillines. Dans le domaine acide, à pH constant, les pénicillines sont inactivées après une réaction du premier ordre, pendant qu'à pH basique elles sont inactivées après une réaction du deuxième ordre [7].

**Tableau 2**

| No. du dérivé | $k_1$ [$h^{-1}$] | | | | | | | $k_2$ $mol^{-1}.l$ $h^{-1}$ | $k_1''$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | pH = 1,5 | pH = 2,95 | | | 24°C | | | | |
| | 37°C | 24°C | 46°C | 65°C | pH = 3,50 | pH = 4,15 | pH = 4,75 | | |
| 1 | $2,16.10^{-1}$ | $1,86.10^{-2}$ | $8,52.10^{-2}$ | $3,32.10^{-1}$ | $9,72.10^{-3}$ | $7,50.10^{-3}$ | $1,50.10^{-3}$ | $3,72.10^{2}$ | 119 |
| 2 | $6,44.10^{-2}$ | $2,08.10^{-2}$ | $7,94.10^{-2}$ | $2,54.10^{-1}$ | $1,89.10^{-2}$ | $1,90.10^{-2}$ | $1,90.10^{-3}$ | $1,75.10^{2}$ | 112 |
| 3 | $2,11.10^{-1}$ | $2,67.10^{-2}$ | $9,18.10^{-2}$ | $2,38.10^{-1}$ | $2,58.10^{-2}$ | $8,76.10^{-2}$ | $2,31.10^{-3}$ | $1,85.10^{2}$ | 129 |
| 4 | $1,99.10^{-1}$ | $2,07.10^{-2}$ | $8,30.10^{-2}$ | $1,93.10^{-1}$ | $1,77.10^{-2}$ | $7,93.10^{-3}$ | $2,25.10^{-3}$ | 10,98 | — |
| 5 | $6,30.10^{-2}$ | $1,24.10^{-2}$ | $7,26.10^{-2}$ | $3,05.10^{-1}$ | $2,34.10^{-2}$ | $3,87.10^{-3}$ | $2,95.10^{-3}$ | $1,72.10^{2}$ | 122 |
| 6 | $1,57.10^{-1}$ | $2,35.10^{-2}$ | $1,00.10^{-1}$ | $3,67.10^{-1}$ | $2,34.10^{-2}$ | $3,87.10^{-3}$ | $3,36.10^{-3}$ | $2,57.10^{2}$ | 194 |
| 7 | $1,51.10^{-1}$ | $9,12.10^{-3}$ | $3,39.10^{-2}$ | $2,09.10^{-1}$ | $7,20.10^{-3}$ | $3,87.10^{-3}$ | $1,83.10^{-3}$ | 2,22 | — |
| 8 | $1,22.10^{-1}$ | $1,72.10^{-2}$ | $9,03.10^{-2}$ | $3,15.10^{-1}$ | $8,04.10^{-3}$ | $7,02.10^{-3}$ | $1,35.10^{-3}$ | $3,18.10^{2}$ | 113 |

Tableau I

| No. | Structure de la pénicilline<br>  <br>R | Poids moléculaire | Activité calc. U.I. | Activité exp. U.I. | p.f. °C | pH optimum | Stabilité par rapport à la pénicillinaze % act. après une heure à 37°C | Temps de semidécomposition | *E* kj/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 |  | 537,64 | 1 105 | 1 105 | 199...201 | 6,74 | 15 | 3 h 12′ | 586,3 |
| 2 |  | 551,67 | 1 077 | 1 077 | 194...195 | 6,90 | 50 | 8 h 30′ | 527,0 |
| 3 |  | 551,67 | 1 077 | 1 077 | 179...180 | 6,92 | 18 | 3 h 16′ | 443,9 |
| 4 |  | 551,67 | 1 077 | 829 | 86... 94 | — | 72 | 3 h 30′ | 451,5 |
| 5 |  | 572,09 | 1 038 | 1 038 | 203...205 | 6,92 | 71 | 11 h | 678,3 |
| 6 |  | 572,09 | 1 038 | 1 038 | 176...180 | 6,93 | 20 | 3 h 54′ | 561,9 |
| 7 |  | 572,09 | 1 038 | 996 | 98...115 | — | 72 | 4 h 30′ | 841,7 |
| 8 |  | 567,67 | 1 049 | 1 049 | 194...195 | 6,77 | 27 | 5 h 40′ | 591,7 |

Les données cinétiques contenues dans le tableau 2 ont permis à calculer:

a) *Le temps de semidécomposition* à pH = 1,5 et à 37°C, à l'aide de l'expression :

$$\tau = \frac{(\log a - \log a/2) \cdot 2{,}303}{k_1}, \tag{1}$$

où : $k_1$ — constante de la vitesse de la réaction à la température et au pH données, $a$ — activité initiale de la pénicilline étudiée.

b) *Le pH de minime décomposition à la température de 24°C* à l'aide de l'expression :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w k_2}{k_1''}}, \tag{2}$$

où $k_1''$ a été déterminé du graphique $k_1/[H^+]$ en fonction de $f_{HP}$, qui résulte de l'équation :

$$\frac{k_1}{[H^+]} = (k_1' - k_1'') f_{HP} + k_1'', \tag{3}$$

et représente la constante de la vitesse partiale de la réaction d'hydrolyse de la fraction moléculaire de pénicilline dissociée de la solution. Ce graphique est représenté dans la fig. 1 pour les *p*-morpholyno-sulfonyl-phénoxy-méthyl-pénicilline *ortho*-substituées. $k_2$ représente la constante de la vitesse de la réaction d'hydrolyse des pénicillines au pH basique et a été calculée à l'aide de l'équation :

$$\log \frac{a_0 - x_i}{b_0 - x_i} = \frac{a_0 - b_0}{2{,}303} k_2 \tau + \log \frac{a_0}{b_0}. \tag{4}$$

La représentation graphique de l'équation (4), pour les pénicillines *ortho*-substituées, est donnée dans la fig. 2.

On a calculé aussi les énergies d'activation des réactions d'hydrolyse à pH = 2,95. La fig. 3 représente les droites Arrhenius traçées dans les conditions précisées ci-dessus pour les *p*-morpholyno-sulfonil-phénoxy-méthyl-pénicillines *ortho*-substituées (○—Cl, △—$OCH_3$, ·—$CH_3$).

De l'examen de ces données il résulte que les pénicillines synthétisées ont une bonne stabilité par rapport aux acides, supérieure à la pénicilline

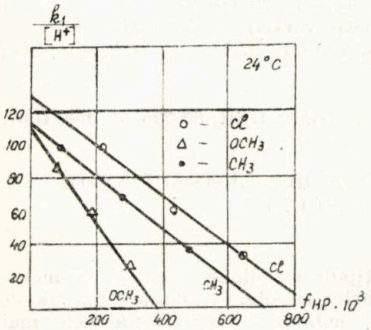



Fig. 1

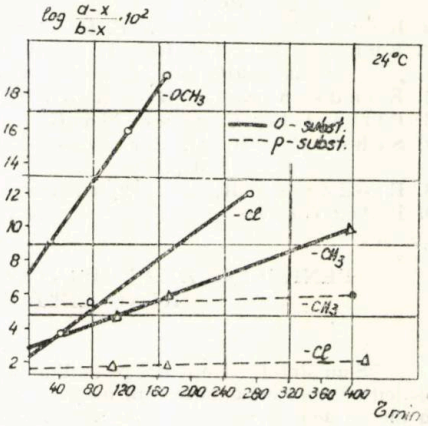



Fig. 2

V ou à la phénéticilline, par comparaison avec les données de la littérature [7]. Les pénicillines avec un reste morpholyno-sulfonil en position *para* et un autre reste en position *ortho* du noyau phénoxyl de la molecule ont la meilleure stabilité ; cette stabilité croît selon la série :

méthoxyl < méthyl < chlor.

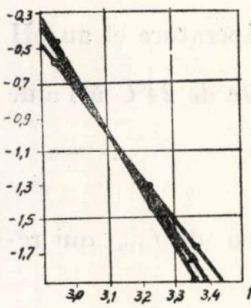


Fig. 3.

Les pénicillines ayant un reste morpholyno-sulfonil dans la position *ortho* du noyau phénoxyl de la molécule présentent une relative augmentation de la résistance à pH basique.

Le pH qui correspond à la décomposition minimum présente des variations limitées en s'approchant par ses valeurs des données de la littérature pour d'autres pénicillines [8].

Les dérivés chlorurés ont la meilleure stabilité thermique. La stabilité thermique diminue pour les *o*-morpholyno-sulfonyl-phénoxy-méthyl-pénicillines.

## 5. Conclusions

On a synthétisé huit nouvelles pénicillines de semi-synthèse de type morpholyno-sulfonyl-phénoxy-méthyl-pénicilline avec de hauts degrés de puretés et dont le rendement varie entre 79 et 85%.

Les pénicillines présentent une résistance satisfaisante en milieu acide aussi qu'une bonne stabilité par rapport à la pénicillinaze.

La 2-chlor-4-morpholyno-sulfonyl-phénoxy-méthyl-pénicilline réunit les meilleures propriétés.

*Reçue le 18 fevrier 1976*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Chaire de Technologie des substances organiques*

BIBLIOGRAPHIE

1. Batchelor F. R., Doyle F. P., Nayler M. C., Rolinson C. N., Nature, *183* 257 (1959).
2. Bayer H. K., Russo F. H. et collab., Am. J. Ph., **166**, 625 (1951).
3. Kuhfus W., Med. Ref. J., III, 8, *5*, 85 (1964).
4. * * * Br. angl. 910 456, 14.11.1962 (v. Chem. Abstr., **58**, 7, 6653 (1963)).
5. Kundsen E. T., Rolinson G. H., Brit. med. J., **2**, 700 (1960).
6. Pifferi G., Cignarella G. et collab., Il Farmaco, **XVIII**, *9*, 658 (1963).
7. Schwartz M. A., Gramatek A. P., Buckwalter F. H., J. of Pham. Sci., **51**, *6*, 523 (1963).
8. Brodersen R., Acta Pharmacol., **3**, 345 (1947).
9. Botez Gh., Ionescu S., Grigoraş M., Jaluba M., Brev. RSR, 53 225, 26 dec. 1967.

## PENICILINE DE SEMISINTEZĂ, CU RESTURI MORFOLINO-SULFONIL ÎN NUCLEUL FENOXIL AL MOLECULEI

(Rezumat)

S-au sintetizat opt noi peniciline de semisinteză de tipul morfolino-sulfonil-fenoxi-metil-penicilină, cu randamente cuprinse între 79% şi 85%, de purităţi înalte. Penicilinele sînt stabile în mediu acid şi rezistente la acţiunea hidrolizantă a penicilinazei. Proprietăţile cele mai bune le întruneşte 2-clor-4-morfolino-sulfonil-fenoxi-metil-penicilina.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 54-92 : 541.6

# ON THE ELECTRONIC SPECTRA OF SOME MONOSUBSTITUTED PHENANTHRENE DERIVATIVES

BY

I. COCÎRLĂ and C. I. GHIRVU

## 1. Introduction

In a previous paper [1] some aspects of the electronic structure and reactivity of 9-ethynyl-phenanthrene have been investigated by applying the simple H ü c k e l MO theory [2]. The calculating parameters used in the above mentioned paper were chosen using a simple model for interpreting the UV spectrum of 9-ethynyl-phenanthrene.

The satisfactory results thus obtained prompted us to continue our investigations on the validity of our model and to extend it to other phenanthrene derivatives. Thus, the aim of the present paper is to describe our model in detail as well as the results obtained by applying it for calculating the transition energies corresponding to the UV absorption bands of 2- and 3-ethynyl-phenanthrene and 2-, 3- and 9-hydroxy-phenanthrene.

## 2. Description of the Calculation Model

Let us assume an electronic system consisting of $2\,m$ electrons occupying $m$ molecular orbitals, obtained by using the H ü c k e l approximation, that is :

$$\psi_j = \sum_r c_{jr}\,\varphi_r \,. \tag{1}$$

Here $\psi_j$ denotes the $j$ molecular orbital, the sum being made over the atomic orbitals $\varphi_r$. The molecular wave function of the S l a t e r determinant type will have the form :

$$\Phi_0 = |\psi_1(1)\,\overline{\psi}_1(2)\,\psi_2(3)\,\overline{\psi}_2(4)\ldots\psi_m(2m-1)\,\overline{\psi}_m(2m)|. \tag{2}$$

In our model only the first three excited states were taken into account, namely that described by the following determinant wave functions :

$$
(3)\quad \begin{cases} \Phi_{m,m+1} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\{|\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2 \dots \psi_m\bar{\psi}_{m+1}| + |\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2 \dots \psi_{m+1}\bar{\psi}_m|\}, \\ \Phi_{m,m+2} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\{|\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2 \dots \psi_m\bar{\psi}_{m+2}| + |\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2 \dots \psi_{m+2}\bar{\psi}_m|\}, \\ \Phi_{m-1,\,m+1} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\{|\psi_1\bar{\psi}_1 \dots \psi_{m-1}\bar{\psi}_{m+1}\psi_m\bar{\psi}_m| + |\psi_1\bar{\psi}_1 \dots \psi_{m+1}\bar{\psi}_{m-1}\psi_m\bar{\psi}_m|\}. \end{cases}
$$

Now we can proceed to a configuration interaction by taking into account the configurations given by (2) and (3) and writing the total wave function in the form

$$
(4)\quad \Psi = C_0\Phi_0 + C_{m,m+1}\Phi_{m,m+1} + C_{m,m+2}\Phi_{m,m+2} + C_{m-1,\,m+1}\Phi_{m-1,\,m+1}.
$$

As it is known, this is the classical problem of the configuration interaction whose main difficulty consists in calculating the matrix elements of the Hamiltonian. To avoid numerical calculations as much as possible, as well as to obtain a model easily applicable to molecules of considerable geometric sizes, this configuration interaction will be included, as will be seen later, in the mode of estimation of the transition energies.

We will also assume that the three absorption bands in the near ultraviolet, characteristic of the compounds under investigations, may be assigned according to P l a t t [3]. Thus, here $\alpha$, $p$ and $\beta$ denote the first, the second and the third band, respectively.

For the $p$ band the transition given below might be considered

$$
(5)\quad \Delta E_p = E(\Phi_{m,m+1}) - E(\Phi_0).
$$

Then, the experimental transition energies corresponding to the parent molecule are considered and correlated with the transition energies obtained by means of H ü c k e l MO theory. Thus

$$
(6)\quad \Delta E_p(\exp) = k_p\beta_p,
$$

where $k_p$ is a coefficient resulting from the difference between the energies corresponding to $\psi_{m+1}$ and $\psi_m$ (in $\beta$ units).

From (6) $\beta_p$ is determined and subsequently used in calculating $\Delta E_p$ of the derivatives. Since $\alpha$ and $\beta$ bands are correlated each other directly [4], the following relationships will be admitted;

$$
(7)\quad \Delta E_\alpha = \frac{[E(\Phi_{m,m+2}) - E(\Phi_0)] + [E(\Phi_{m-1,\,m+1}) - E(\Phi_0)]}{2}
$$

and then

$$
(8)\quad \Delta E_\alpha(\exp) = k_\alpha\beta_\alpha,
$$

where $\Delta E_\alpha$ (exp) is the experimental transition energy corresponding to the $\alpha$ band.

Finally, for the β band the Eq. (7) is also used, a correlation similar to (8) being thus obtained :

$$\Delta E_\beta \text{ (exp)} = k_\beta \beta_\beta .$$

It may be noticed that the Hamiltonian matrix elements between the ground and the excited states under consideration have been neglected they being involved in the evaluation of the parameters β.

### 3. Results and Discussions

In the present paper 2-ethynyl-phenanthrene (I), 3-ethynyl-phenanthrene (II), 9-ethynyl-phenanthrene (III), 2-hydroxy-phenanthrene (IV), 3-hydroxy-phenanthrene (V) and 9-hydroxy-phenanthrene (VI) are studied. In Fig. 1 the numbering of atoms is given for the molecules of the above mentioned compounds.

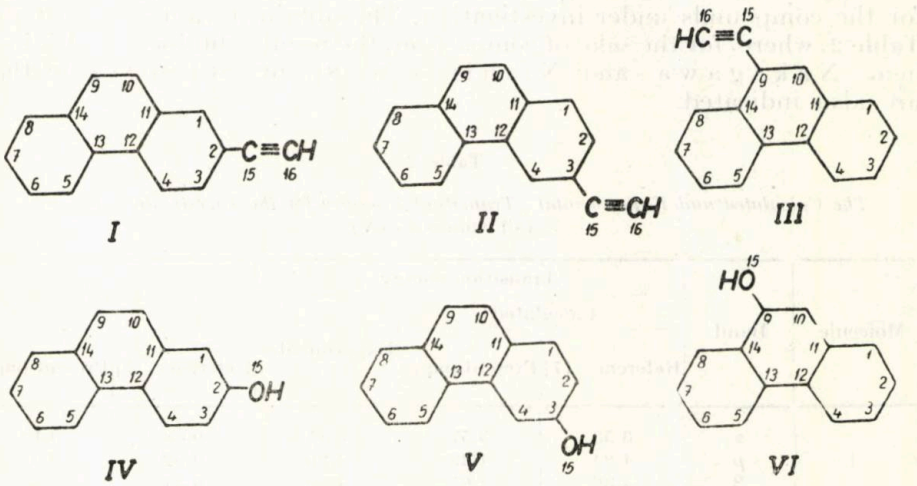



Fig. 1. — Numbering of the atoms.

The molecular orbitals and the corresponding energies for phenanthrene were taken from reference [5]; for the other molecules they have been calculated using for triple bond $\beta_{C\equiv C} = 1.5\ \beta$ (β being the standard resonance integral) and for — OH group the parameters indicate in literature [6]. If the energy of an molecular orbital is designated by $\alpha + l\beta$, then the corresponding $l$ coefficients for the orbitals under consideration are those listed in Table 1.

Using for phenanthrene the experimental spectral data given by K l e v e n s and P l a t t [7] and the scheme for calculating of the parameter β given in the present paper, the following values have been obtained :

$$\beta_\alpha = -\ 2.729 \text{ eV}, \quad \beta_p = -\ 3.495 \text{ eV}, \quad \beta_\beta = -\ 3.573 \text{ eV}.$$

Table 1

*The l Coefficients for the Molecules under Investigation*

| Molecule | $l_{m-1}$ | $l_m$ | $l_{m+1}$ | $l_{m+2}$ |
|---|---|---|---|---|
| A*) | 0.7960 | 0.6052 | —0.6052 | —0.7690 |
| I | 0.7036 | 0.6044 | —0.6044 | —0.7036 |
| II | 0.7688 | 0.5736 | —0.5736 | —0.7688 |
| III | 0.7658 | 0.5551 | —0.5551 | —0.7658 |
| IV | 0.7238 | 0.6046 | —0.6054 | —0.7879 |
| V | 0.7689 | 0.5786 | —0.6184 | —0.7691 |
| VI | 0.7667 | 0.5614 | —0.6284 | —0.7705 |

*) The phenanthrene molecule.

By means of these values the transition energies have been calculated for the compounds under investigation. The obtained values are listed in Table 2, where, for the sake of comparison, the results obtained by A k i y a m a, N a k a g a w a and N i s h i m o t o [8], by SCF-MO-CI method, are also indicated.

Table 2

*The Calculated and Experimental Transition Energies for the Investigated Molecules*
(all values in eV)

| Molecule | Band | Transition energy | | | Δ(ΔE)*) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Calculated | | Experimental | | |
| | | Reference [7] | Present paper | | Reference [7] | Present paper |
| I | α | 3.53 | 3.57 | 3.45 | 0.08 | 0.12 |
| | *p* | 4.24 | 4.22 | 4.26 | 0.02 | 0.04 |
| | β | 4.36 | 4.67 | 4.70 | 0.34 | 0.03 |
| II | α | 3.57 | 3.66 | 3.49 | 0.08 | 0.17 |
| | *p* | 4.04 | 4.00 | 4.01 | 0.03 | 0.01 |
| | β | 4.75 | 4.79 | 4.80 | 0.05 | 0.01 |
| III | α | 3.67 | 3.60 | 3.49 | 0.18 | 0.11 |
| | *p* | 3.99 | 3.87 | 3.98 | 0.01 | 0.11 |
| | β | 4.75 | 4.72 | 4.77 | 0.02 | 0.05 |
| IV | α | 3.51 | 3.71 | 3.37 | 0.14 | 0.34 |
| | *p* | 4.26 | 4.23 | 4.25 | 0.01 | 0.02 |
| | β | 4.71 | 4.86 | 4.86 | 0.15 | 0.00 |
| V | α | 3.52 | 3.73 | 3.41 | 0.11 | 0.32 |
| | *p* | 4.13 | 4.18 | 4.06 | 0.07 | 0.12 |
| | β | 4.91 | 4.89 | 5.00 | 0.09 | 0.11 |
| VI | α | 3.56 | 3.72 | 3.39 | 0.17 | 0.33 |
| | *p* | 4.09 | 4.16 | 4.06 | 0.03 | 0.10 |
| | β | 4.84 | 4.87 | 5.00 | 0.16 | 0.13 |

*) The difference between the theoretical and experimental transition energies.

As experimental spectral data were selected for comparison those reported by Japanese workers [8] for 2-, 3- and 9-ethynyl-phenanthrene and those reported by Djerassi, Bendes and Sengupta [9]. To facilitate the comparison between the theoretical and experimental results in the last column of Table 2 the differences $\Delta$ ($\Delta E$), between the calculated and experimental transition energies, are also given [10].

By analysing the data given in Table 2 one may notice that our model proposed in the present paper leads to satisfactory results which agree fairly well both with experimental values and those obtained by SCF-MO-CI method [7], but the latter requires much more numerical calculations.

*Received, September 2, 1976*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Organic and Macromolecular Chemistry,*
*Department of Physical Chemistry*

## REFERENCES

1. Simionescu Cr., Ghirvu C. I., Păstrăvanu M., Cocârlă I., Bul. Inst. polit. Iași, s. II, (in print).
2. Hückel E., Z. Phys., **70**, 204 (1931); Ibid., **76**, 628 (1932).
3. Platt J. R., J. Chem. Phys., **17**, 489 (1949).
4. Parr R. G., *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*. W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, 1964, 74.
5. Coulson C. A., Streitwieser A., Jr., *Dictionary of r-Electron Calculations*. Pergamon Press Inc., New York, 1965, 41.
6. Julg A., Julg O., *Exercices de Chimie Quantique*. Dunod, Paris, 1967, 46.
7. Klevens H. B., Platt J. R., J. Chem. Phys., **17**, 470, (1949).
8. Akiyama S., Nakagawa M., Nishimoto K., Bull. Chem. Soc. Jap., **44**, 1054 (1971).
9. Djerassi C., Bendes H., Sengupta P., J. Org. Chem., **20**, 1046 (1955).
10. Sahini V. E., Ghirvu C. I., Rev. Roumaine Chim., **13**, 851 (1968).

## SPECTRELE ELECTRONICE ALE UNOR DERIVAȚI MONOSUBSTITUIȚI AI FENANTRENULUI

(Rezumat)

Se prezintă un model semiempiric bazat pe teoria orbitalelor moleculare în forma simplă Hückel MO pentru calcularea energiilor de tranziție ale 2-, 3- și 9-etinil-fenantrenului și 2-, 3- și 9-hidroxi-fenantrenului. Rezultatele obținute concordă cu datele experimentale.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. K. 541.48 ; 547.544

# SULFONIUMVERBINDUNGEN

## III. ALKYLIERUNG VON THIOÄTHERN MIT BENZOIN, MANDELSÄURE UND IHREN ESTERN

VON

AL. CAŞCAVAL
und
I. ZUGRĂVESCU
Korrespondierendes Mitglied der Akademie
der Rumänischen Sozialistischen Republik

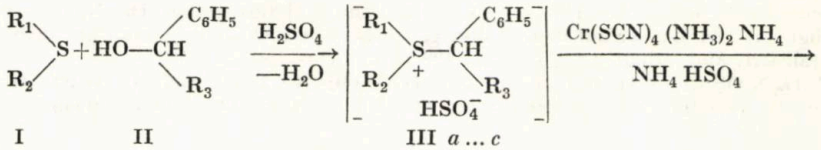
## 1. Einführung

Wir zeigten jungst [1], [2] die Alkylierung von alifatischen symmetrischen Thioäthern mit tertiären oder sekundären Alkohole in saurer Katalyse. Diese Methode kann bei der Erweiterung des Synthesesweises von Sulfoniumverbindungen dienen.

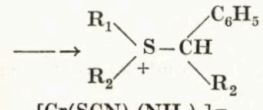
Von diesem Voraussetzungen ausgehend haben wir uns gedacht daß es interessant zu studieren wäre ob eine solche Reaktion auch zwischen Thioätheren und anderen Oxyverbindungen, die sicher nach dem Reaktionsmechanismus von Typus $SN_2$ in saurer Katalyse reagieren werden. Wir richteten unsere Aufmerksamkeit auf Benzoin, Mandelsäure auch ihren Estern. Hier stellen wir die erhaltene Ergebnisse vor.

## 2. Ergebnisse

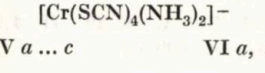
Die Reaktionen zwischen Thioätheren (I *a*, I *b*, I *c*) und Benzoin (II *a*) in Gegenwart eines Säuregemisch (konz. Schwefelsäure und Essigsäure) ergeben wasserlössliche Sulfoniumverbindungen (III *a*, III *b*, III *c*), welche unter der Form von schwer löslichen R e i n e c k e-sulfonium Salze (IV *a*, IV *b*, IV *c*) aus dem Medium abscheiden :



I II III *a* ... *c*



V *a*, *b*, *d*

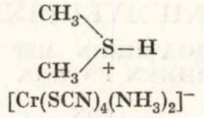


IV *a* ... *c* VI *a*, *b*, *d*

*a* : $R_1 = R_2 = CH_3$
*b* : $R_1 = R_2 = C_2H_5$
*c* : $R_1 = CH_3$ ; $R_2 = pCH_3C_6H_4$
*d* : $R_1 = R_2 = nC_3H_7$

*a* : $R_3 = COC_6H_5$
*b* : $R_3 = COOH$
*c* : $R_3 = COOCH_3$
*d* ; $R_3 = COOC_2H_5$

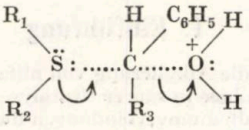
In der ähnlichen Weise reagieren Thioätheren (I *a*, I *b*, I *d*) mit Mandelsäure (II *b*); man erhielt R e i n e c k e-Sulfonium Salze (VI *a*, VI *b*, VI *d*) über wasserlösslichen Sulfoniumverbindungen (V *a*, V *b*, V *d*) durch Ionenaustausch. In der Reaktion zwischen Dimethyl-sulfid (I *a*) und Mandelsäure-methylester (II *c*) oder Mandelsäure-äthylester (II *d*) erhielt man nur Dimethylsulfonium-R e i n e c k e Salz (VII) als Ergebniß des Protonierungs von Dimethyl-sulfid :



$[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$

VII

Wir nehmen an daß im Fall des Reaktiones zwischen Thioätheren (I) und Benzoin auch Mandelsäure ist ein Mechanismus von Typus $SN_2$, welcher findet über „Activation Complex" (VIII) statt :



VIII

Die Alkylierung von Thioätheren mit Benzoin ist sehr vorteilhaft bei der Synthese von Sulfoniumsalzen weil die Alkylierungsagenz leicht zugänglich ist und die Arbeitsbedingungen mild sind.

## 3. Experimenteller Teil

a) *Dimethyl-desyl-sulfonium-R e i n e c k e Salz (IV a)*

4,3 g Benzoin (0,02 Mol), 8 ml Dimethyl-sulfid [3] (0,1 Mol) und 25 ml Essigsäure werden durch heftige Schütteln mit 20 ml Säuregemisch (konz. Schwefelsäure und Essigsäure 5 : 1 in Raumheiten). Über Nacht lösst man das Gemenge bei Zimmertemperatur stehen, dann gieß man in Eis und extrahiert mit Äther. In wässriger saurer Lösung wird bis zum vollkommen Niederschlag eine frisch hergestellte R e i n e c k e-salz-Lösung [4] hinzugefügt. Der Niederschlag wird abgesaugt mit viel Wasser auf dem Filter gewaschen, getrocknet und dann aus dem Alkohol umkristalisiert. Man erhält 3,4 g Produkt (28%) mit $F = 152° \ldots 153°C$.

$C_{20}H_{23}N_6OS_5Cr$ (575). Ber. C : 41,74 ; H : 4,00; N : 14,60. Gef. C : 41,23 ; H : 3,81 ; N : 14,89. IR (KBr) : 3 380 ... 2 910, 2 100, 1 665, 1 598, 1 410, 1 200, 1 000, 700 $cm^{-1}$.

b) *Diäthyl-desyl-sulfonium-R e i n e c k e Salz (IV b)*

4,25 g Benzoin, 3,5 ml Diäthyl-sulfid [5], 25 ml Essigsäure und 20 ml Säuregemisch ergeben, nach obiger 2,5 g (21%) Produkt mit $F = 129° \ldots 130°$ C.

$C_{22}H_{27}N_6OS_5Cr$ (603). Ber. C : 43,78 ; H : 4,48 ; N : 13,94. Gef. C : 43,49 ; H : 4,49 ; N : 13,59. IR (KBr) : 3 320 ... 2 950, 2 150 1675, 1 600, 1 260, 980, 840, 690 $cm^{-1}$.

c) *Methyl-p-tolyl-desyl-sulfonium-Reinecke Salz (IVc)* $_4$

4,3 g Benzoin, 3,5 Methyl-*p*-tolyl-sulfid [6], 25 ml Essigsäure und 25 ml Säuregemisch ergeben 2,8 g (20 %) Produkt mit $F = 152° \ldots 154°C$.

$C_{26}H_{27}N_6OS_5Cr$ (651). Ber. C : 47,92 ; H : 4,14, N : 12,90. Gef. C : 48,16 ; H : 4,38 ; N :13,10. IR (KBr) : 3 300 ... 2 980, 2 100, 1 670, 1 610 $cm^{-1}$.

d) *Dimethyl-(phenyl-carbonsäure)methyl-sulfonium-Reinecke Salz (VI a)*

1,5 g Mandelsäure, 2 ml Dimethyl-sulfid, 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben 1 g Produkt (19%) mit $F = 129° \ldots 130°$ C.

$C_{14}H_{19}N_6O_2S_5Cr$ (515). Ber. C : 32,62 ; H : 3,67. Gef. C : 33,04 ; H : 4,02. IR (KBr) : 3 240 ... 3 040, 2 095, 1 710, 1 605 $cm^{-1}$.

e) *Diäthyl-(phenyl-carbonsäure)methyl-sulfonium-Reinecke Salz (VI b)*

1,5 g Mandelsäure, 2 ml Diäthyl-sulfid, 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben 1,2 g (20%) Produkt mit $F = 119°C$.

$C_{16}H_{23}N_6O_2S_5Cr$ (543). Ber. C : 35,36 ; H : 4,23. Gef. C : 35,80 ; H : 4,72. IR (KBr) : 3 300 ... ... 3 100, 2 090, 1 700, 1 610 $cm^{-1}$.

f) *Di-n-propyl-(phenyl-carbonsäure) methyl-sulfonium-Reinecke Salz (VI d)*

0,75 g Mandelsäure, 1 ml Di-*n*-propyl-sulfid [7], 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben 0,7 g (16%) Produkt mit $F = 90°C$.

$C_{18}H_{27}N_6O_2S_5Cr$ (571). Ber. C : 37,82 ; H : 4,72. Gef. C : 38,30 ; H : 5,12. IR (KBr) : 3 300 ... 3 200, 2 110, 1 700, 1 100 $cm^{-1}$.

g) *Dimethyl-sulfonium-Reinecke Salz (VII)*

$g_1$) 0,5 g Mandelsäure-methylester [8], 2 ml Dimethyl-sulfid, 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben 2 g Produkt mit $F = 220°C$.

$C_6H_{13}N_6S_5Cr$ (381). Ber. C : 18,63 ; H : 3,40 ; N : 22,04. Gef. C : 19,02 ; H : 3,78 ; N : 22,30. IR (KBr) 2 100, 3 300 $cm^{-1}$.

$g_2$) 0,5 g Mandelsäure-äthylester [8], 2 ml Dimethyl-sulfid, 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben 2,1 g Produkt mit $F = 220°C$, ohne Depression mit dem erhaltenen Produkt nach $g_1$).

*Eingegangen am 7. Dezember 1974*

*Technische Hochschule, Jassy,*
*Lehrstuhl für organische und*
*makromolekuläre Chemie*

## LITERATURVERZICHNIS

1. Caşcaval Al., An Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **19**, s. IC, 112 (1973)
2. Caşcaval Al., Zugrăvescu I., Bul. Inst. polit., Iaşi, **XXII (XXVI)**, *3—4*, s. II, 75—78 (1976).
3. Böhme H., Krause W., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **82**, 426 (1949).
4. Dakin H. D., Org. Synth. Coll., **II**, 555 (1961).
5. Allan D., Cullum T. V., Dean R. A., Fidler F. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3 527 (1951).
6. Auwers K., Arndt F., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **42**, 540 (1909).
7. Bost R. W., Conn M. W., Org. Synth. Coll., **II**, 547 (1961).
8. Fischer E., Speier A., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **28**, 3252 (1895).

# SĂRURI DE SULFONIU

## III. Alchilarea tioeterilor cu benzoină, acid mandelic și esterii lui

(Rezumat)

Se descrie o extindere a metodei de alchilare a tioeterilor cu alcooli secundari, metodă în care ca agent de alchilare se folosește benzoina sau acidul mandelic și esterii lui în cataliză acidă. Sărurile de sulfoniu obținute s-au caracterizat sub formă de reineckați insolubili și ușor de purificat.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIII (XXVII), Fasc. 3—4, 1977
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

# RECENZII

## BOOK-REVIEWS РЕЦЕНЗИИ

SAWADA H., *Thermodynamics of Polymerization*. Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1976, 403 pp.

I shall begin this review with a phrase from the foreword of the book written by Prof. K. F. O'Driscoll from the University of Waterloo (Canada): „This book should serve not only as an excellent introduction to the role of thermodynamics in polymerization but also as a primary reference source for thermodynamic data".

The book, the first which appears with this topic, contains the following 12 chapters: 1. Introductory survey; 2. Heat of polymerization; 3. Anionic polymerization; 4. Cationic polymerization; 5. Radical polymerization; 6. Polycondensation; 7. Ring opening polymerization; 8. Equilibrium polymerization; 9. Copolymerization; part 1; 10. Copolymerization, part 2; 11. Polymer degradation; 12. Special topics.

The first two chapters outline the fundamentals which will form the working tools throughout the book. The other chapters develope special thermodynamic problems of one type or other of polymerization.

Each chapter has been written as a separate unit and can be read without reffering to accompanying chapters.

To write this monograph the author used much than 600 sources of literature.

To keep up to date with the latest developments, important new references are listed in the Addendum at the end of the book. It has also an index of authors and other for subjects.

The monograph presents very clear difficult problems of the thermodynamic of all kind of polymerizations at an high scientific level; it is intended for chemists and chemical engineers which work in macromolecular chemistry, research workers seeking an introduction to a part of the subject, other than their own speciality, and polymer technologists who whish to gain a better insight into polymerization reactions.

*D. Feldman*

REISNER W., v. EISENHART ROTHE M., *Bins and Bunkers for Handling Bulk Materials. Practical Design and Techniques*. Trans. Tech. Publ., Clausthal, West Germany, 1976, 280 pp.

There are numerous industries handling with solid materials. The adequate handling storage and proportioning of the solids require complete theoretical and practical knowledge on which basis the industrial devices can be choosen or designed. By its content the work answers to these requirements covering in a rather small volume the basic subjects reffering to the properties and behavior of the solid materials during flow as well as the design methods for the storage installations.

The authors present in a clear and concise manner the calculation, constructions and operation problems of the bins, bunkers and feeders together with the controlling and automation equipment.

The work is accompanied by a rich graphical material consisting of equipment and phenomenological schemes as well as by tables and diagrams particularly useful for designers.

The book is equally useful for researchers, designers and engineers working in those fields were knowledge is required of the material handling. The problems are treated in a concentrated form, according to the last news in the field and based on numerous literature references.

*R. Z. Tudose, M. Lungu*

COLIJN H., *Weighing and Proportioning of Bulk Solids*. Trans Tech. Publ., Clausthal, West Germany, 1975, 450 pp.

The development during the past decades of the industrial branches handling with large amounts of bulk materials required the improvement of the continuous weighing and proportioning systems. At the same time the investigations concerning the flow of bulk solids are continuously growing ; new weighing and proportioning devices are to be designed and new criteria settled for choosing and designing the installations.

The work of H. Colijn represents a perfect joining of the theory and practice of weighing and proportioning the bulk materials, proving once again that the author is an authority in this field.

The book provides solutions for the appropriate design and construction of weighing and proportioning devices from the simplest to the most complex ones using the recent scientific progresses in electronics and nuclear physics. Beginning with the methodology and technology of material proportioning, constructive solution are advanced, scientifically proved and accompanied by a wealth illustrative material for proportioning devices, feeders and bunkers. The theoretical problems connected with the flow of solid materials are also considered, providing in many cases the basis for the optimal choice of an adequate solution.

Being equally intended for designers and engineers working in the industries handling with bulk solid materials the valuable material covered in this book makes it extremely useful also for the students.

*R. Z. Tudose, M. Lungu*

HARPP D. N., CHAN T. H., ROBERTS J. D., CASERIO M. C., *Organic Chemistry Problems*. Second Edition, W. A. Benjamin Inc., Menlo Park, California, 1972, 384 pp.

The collection of problems published by W. A. Benjamin Inc. in 1972 is conceived in order to facilitate the study of the organic chemistry under different aspects and in the light of up-to-date news.

The solving of different problems and tests proves to be a certain and attractive way to assimilate the basic theoretical notions in organic chemistry. The search for answers to an initial set of data assumes a prompt selection of the informations existing in the student memory as well as their correlation into an unique solution. Such an effort contributes to the development of the logical thinking and understanding of the phenomena.

Among the authors of the paper under consideration the wellknown names of J. D. Roberts and M. C. Caserio are indicative of a particularly valuable book. The problems presented as exercices are illustrative for the principal classes of organic compounds classified on both functional group basis and up-to-date criteria.

A broad space is devoted to the organic compound structures, especially due to the interesting news introduced by the stereochemistry as well as to the treatment of the atomic orbital overlapping.

As regards the problems of structure determinations, the applications of the spectral methods are described in detail in a special chapter, being also included all over the book.

An acceptable proportion is kept between the discussion on the reaction mechanisms and synthetical methods, illustrated by their characteristic aspects.

The fact is noticeable that the authors are concerned with the correspondence of the abstract formula in the every day life by referring to numerous natural substances and their biological importance.

Many problems are selected from the recent literature. We are thus in a direct connection with the information source and able to make an idea on the evolution tendencies in up-to-date research.

Finally, the conclusion may be drawn that the analysed book provides an excellent material from the didactic point of view, extremely useful for students in elucidating and verifying the assimilation of the notions given in Organic Chemistry courses.

*E. Comaniță*

1978 AUG 2 2

40822